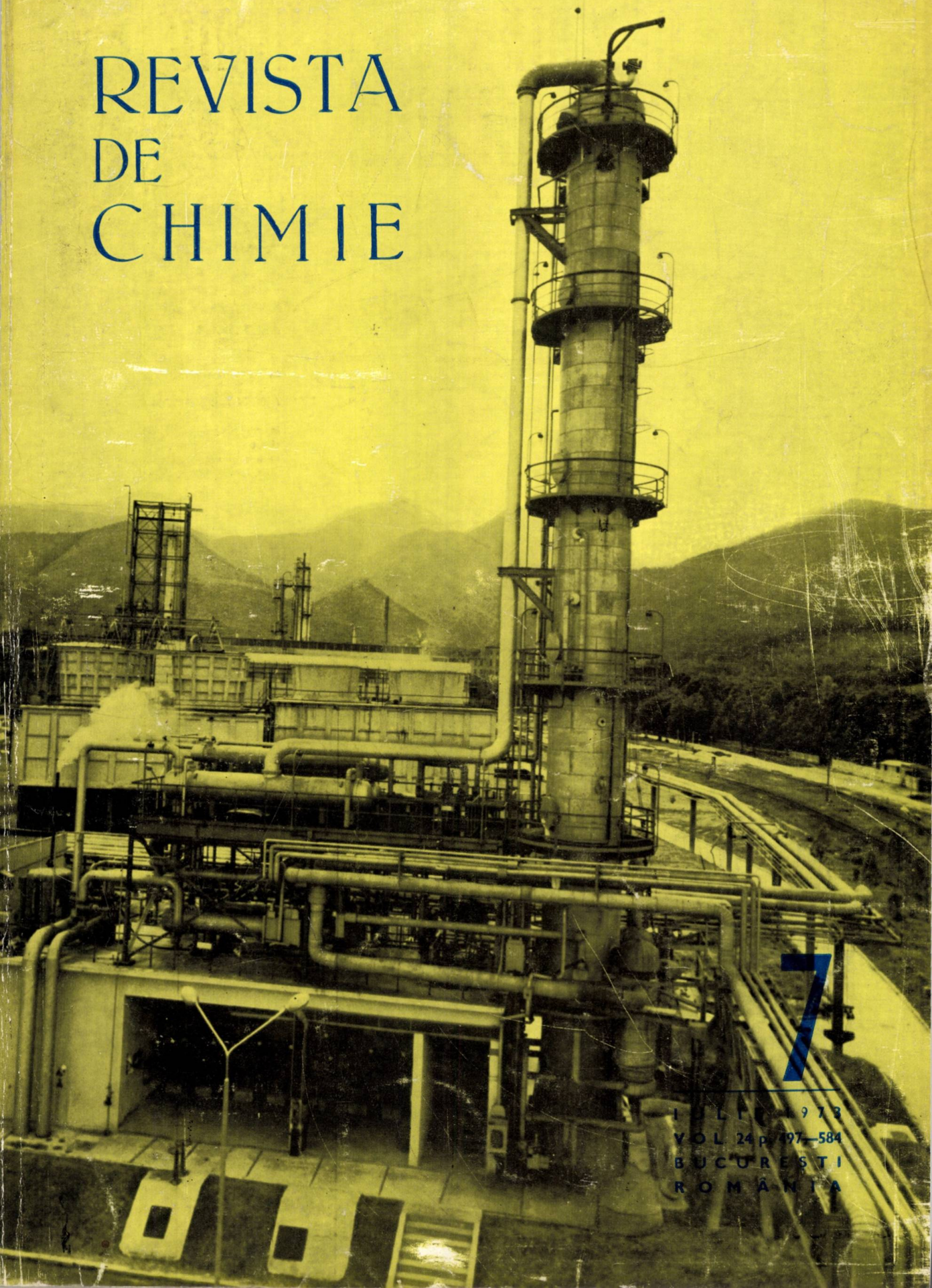
E 1HH6

REVISTA DE CHIMIE

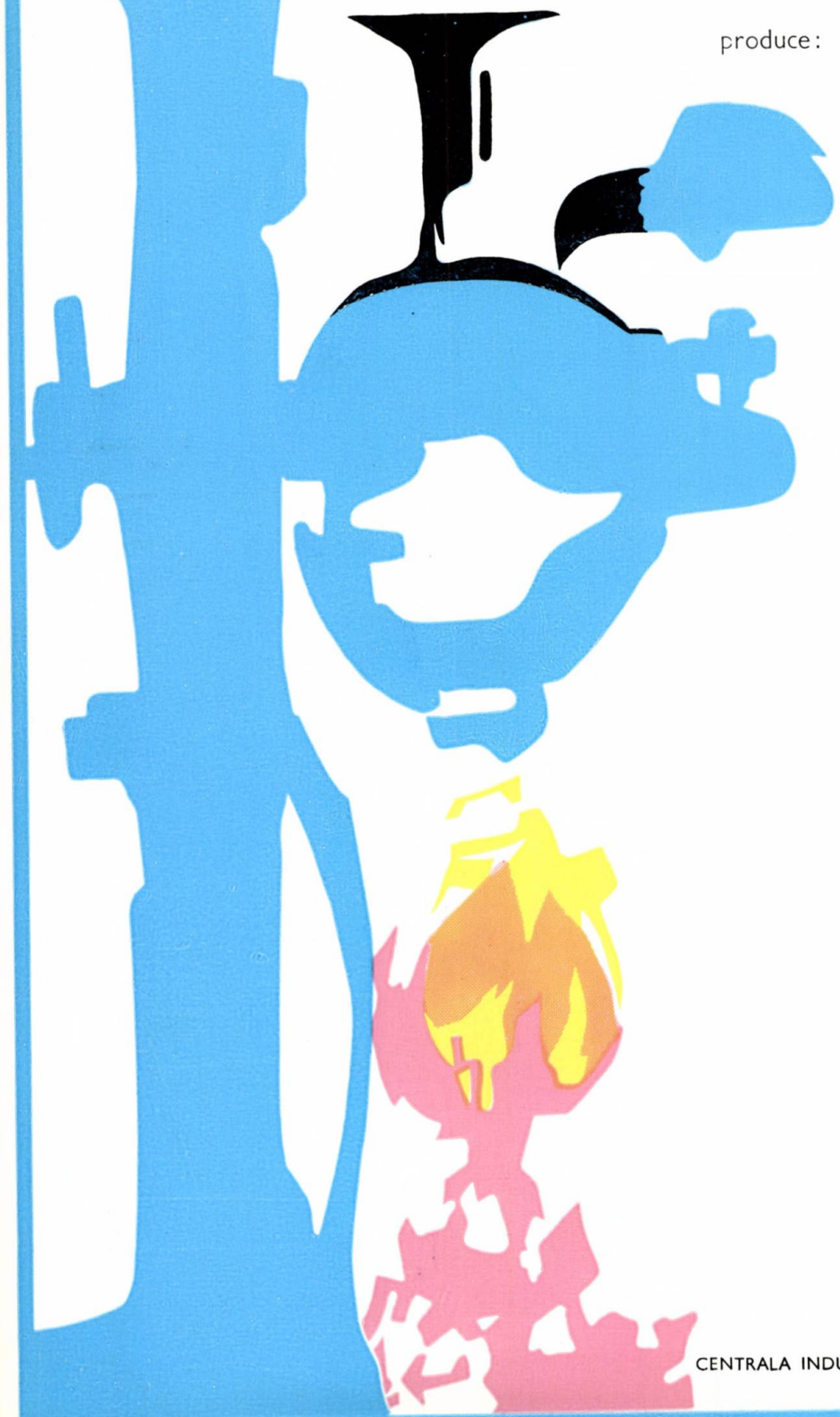


7

1973
VOL 24 p. 497—584
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

COMUNA IȘALNIȚA — JUD. DOLJ



produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min. 99 % vol. oxigen
tip 98 min. 98 % vol. oxigen
tip 97 min. 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min. 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrășământ agricol granulat, conținut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÂNT:

tip — min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46,2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95 %
ACID ACETIC 98 5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ȘI FARMACEUTIC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Nr. 7
IULIE
VOL. 24
1973

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

N. GOIDEA, D. GOIDEA și GH. ȘERBAN 497—505 Considerații termodinamice și cinetice asupra disproporționării toluenului pe catalizator de tip aluminosilicat

I. MUJA, F. OBOGEANU P. MILITARU-CHIȚU și GH. ANDRESCU 507—511 Alchilarea hidrocarburilor metilaromatice cu acetilenă. I. Studiul termodinamic

A. NICOLESCU 512—516 Despre activitatea catalitică și metodele principale de măsurare

F. URSEANU, R. VINTILĂ și G. NAZARIE 517—518 Sinteza unui nou colorant cationic pentru fibre PNA

L. FODOR 519—522 Determinarea lungimii straturilor de catalizator la sinteza amoniacului

D. TURTOI 523—526 Obținerea reactivilor și chimicalelor fine prin purificarea produselor tehnice cu ajutorul schimbului ionic

I. CIOLAN 527—531 Contribuție la modelarea matematică a procesului de obținere a etilenei prin piroliza benzinelor

P. BALTĂ 532—534 Teoria cîmpului liganzilor aplicată la interpretarea absorbției sticlelor colorate

I. ATANASIU și T. BADEA 535—538 Efectul anionilor SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-} asupra coroziunii pitting a oțelului inoxidabil 18/10

E. GRÜNWALD 539—544 Studiul efectului furfurolului și al alcoolului furfurilic asupra formării luciului în diferite băi galvanice

E. ROMAN 545—550 Mecanismul de acțiune a inhibitorilor de coroziune. I. Adsorția inhibitorilor de coroziune

CHIMIE ANALITICĂ

S. WEISSBUCH și H. W. UNTERMAN 551—554 Metode microbiologice automate de determinare a antibioticelor

O. TOMA și T. CRIȘAN 555—557 Determinarea prin spectrofotometria de absorbție atomică a conținutului de Fe, Zn, Cr și Na, din catalizatori

I. GĂNESCU, AL. POPESCU M. CIOICĂ și I. SOARE 558—559 Complecși tiocionato-cromici în analiza chimică (XVII).

N. TEODORESCU, C. DEMETRESCU și C. CHIRIȚĂ 560—564 Studiul analitic al capacității complexante la noi difenilsulfonil-tiosemicarbazide și unii produși de ciclizare ai acestora

C. CONSTANTINESCU 565—567 Studii spectrofotometrice ale reacțiilor de culoare dintre coloranți bazici și taliu

I. GROS, H. KOLCK și D. BOTH 568—569 Dozarea colorimetrică indirectă a magneziului din unele lichide fiziologice

CRONICĂ
505

PROGRESE ÎN CHIMIE
570

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
573

DOCUMENTARE
579

ȘTIRI DIN INTREPRINDERI
531, 544

RECENZII
516

CONTENTS

N. GOIDEA, D. GOIDEA, GH. ŞERBAN

Some Thermodynamic and Kinetic Considerations concerning the Disproportioning of Toluene on a Catalyst of the Alumino — Silicate Type 479

I. MUJA, F. OBOGEANU, P. MILITARU-CHIŢU G. ANDRESCU

The Alkylation of Methylaromatic Hydrocarbons with Acetylene. I. Thermodynamic Study 507

A. NICOLESCU

Concerning the Catalytic Activity and the Main Methods of Measuring It.. 512

F. URSEANU, R. VINTILĂ, G. NAZARIE

The Synthesis of a New Cationic Dye for P.N.A. Fibres..... 517

L. FODOR

Determining the Length of Catalyst Layers in Ammonia Synthesis..... 519

D. TURTOI

The Obtention of Reactants and Fine Chemicals by Purifying the Technical Products by Means of Ionic Exchange 523

I. CIOLAN

Contribution to the Mathematical Modelling of the Ethylene Obtention Process by Benzine Pyrolysis..... 527

P. BALTĂ

The Ligand Field Theory as Applied to the Interpretation of Coloured Glass Absorption 532

I. ATANASIU, T. BADEA

The Effect of SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-} Anions on the Pitting Corrosion of the Stainless Steel 18/10 535

E. GRÜNWALD

Studying the Effect of Furfurol and Furfurillic Alcohol on Glitter Formation in Different Galvanic Bathes..... 539

E. ROMAN

The Action Mechanism of Corrosion Inhibitors. I. The Adsorption of Corrosion Inhibitors 545

ANALYTICAL CHEMISTRY

S. WEISSBUCH, H. W. UNTERMANN

Automatic Microbiological Methods for Determining the Antibiotics..... 551

N. Goidea, D. Goidea, Gh. Şerban: **Some Thermodynamic and Kinetic Considerations concerning the Disproportioning of Toluene on a Catalyst of the Alumino — Silicate Type**

The paper contains a thermodynamic and kinetic study of the catalytical disproportioning reaction of toluene in heterogenous system. The reaction order and activation energy are calculated.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 497
D.C. 536.7:547.533:542.973

I. Muja, F. Obogeanu, P. Militaru – Chiţu G. Andrescu: **The Alkylation of Methylaromatic Hydrocarbons with Acetylene. I. Thermodynamic Study**

The thermodynamics of the acetylene alkylation process of the methylaromatic hydrocarbons (toluene, orthoxylene) is presented. The calculus of the equilibrium constants and their dependence on temperature has been performed by the development of the polynomial equations for ΔC by the group contribution method. The choice of the optimum parameters for this process is conditioned by the chemical equilibrium of the parallel reaction system from which the ditolylethane and vinyltoluene would result.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 507
D.C. 536.7:542.952.52:547.534

F. Urseanu, R. Vintilă, Gh. Nazarie: **The Synthesis of a New Cationic Dye for P.N.A. Fibres**

The paper describes the synthesis of a new cationic dye starting from the 11-nitronaphto [2,3-c] acrydane – 5,8, 14 – trione which has been reduced with sodium sulphide in N.N. – dimethylformamide and thus transformed into 11-aminonaphto [2,3-c] acrydane – 5,8,14 – trione, followed by its acylation by treatment with chloreacetyl in ortho-dichlorebenzene and quaternarization in the same reaction mass with pyridine.
The reaction evolution and compound identification have been followed by performing chromatographic, elementary, I. R. spectral and tinctorial analyses.
The dyeings performed on polyacrylonitrilic fibres present high tinctorial resistances thus demonstrating that the newly sythesized dye can present applicative interest.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 517
D.C. 66.094.403:677.494.745.32

D. Turtoi: **The Obtention of Reactants and Fine Chemicals by Purifying theTechnic al Products by Means of Ionic Exchange**

The paper contains a generalization of the results concerning the purification by ionic exchange of a series of technical products, in order to obtain reactants and fine chemicals with impurity contents below the permissible limits.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 523
D.C. 543.41:661.183.12

I. Ciolan: **Contribution to the Mathematical Modelling of the Ethylene Obtention Process by Benzine Pyrolysis**

The paper contains some general considerations concerning the optimizing of chemical installations by means of digital computers.
A mathematical calculus model of the temperature of combustion gases in the pyrolysis furnace and a mathematical calculus model of ethylene yield are then worked out for the case of ethylene production installations by benzine pyrolysis. The second contains constants whose determination is indispensable.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 527
D.C. 665.65.69:661.715.332

I. Atanasiu, T. Badea: **The Effect of the SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} and HPO_4^{2-} Anions on the Pitting Corrosion of the Stainless Steel 18/10**

The presence of the anions SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} and HPO_4^{2-} in chloride solutions determines the displacement of the pitting potential towards values which are nobler in proportion as the ratio between the anion non aggressive and the anion aggressive concentration is higher. At sufficient ratios, the pitting corrosion of stainless steel 18/10 in neutral media is inhibited.
On the basis of potentiostatic measurements extended to several concentrations, it has been found that the logarythm of the minimum anion concentration for inhibition is linear with the logarythm corresponding to the Cl^- ion concentration.
The efficiency of the pitting corrosion inhibition increases in the order SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, if the Cl^- ion finds itself in the concentration field 0.01 – 1 M.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 535
D.C. 620.193:669.14.018.8

INHALT

N. GOIDEA, D. GOIDEA, GH. ŞERBAN

Erwägungen der Thermodynamik und Kinetik in bezug auf die Disproportionierung des Toluols auf Aluminium-Silikat-Katalysatoren 479

I. MUJA, F. OBOGEANU, P. MILITARU-CHIŢU, G. ANDREESCU

Alkylierung methylaromatischer Kohlenwasserstoffe mit Azetylen. I. Thermodynamische Studie 507

A. NICOLESCU

Über die katalytische Tätigkeit und die Hauptmethoden zu ihrer Messung.. 512

F. URSEANU, R. VINTILĂ, G. NAZARIE

Synthese eines neuen kationischen Farbstoffs für Polyakrylnitrilfasern.... 517

L. FODOR

Längenbestimmung der Katalysatorenschichten bei der Ammoniaksynthese 519

D. TURTOI

Erzielung von Reagenzien und Feinchemikalien durch Reinigung der technischen Erzeugnisse durch Ionenaustausch. 523

I. CIOLAN

Beiträge zur mathematischen Modellierung des Prozesses der Äthylengewinnung durch Benzinpyrolyse 527

P. BALTĂ

Die in der Darstellung der Absorbtion gefärbter Gläser angewandte Theorie des Ligantienfeldes 532

I. ATANASIU, T. BADEA

Wirkung der Anionen SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} auf den Punktfrass des rostfreien Stahls 18/10 535

E. GRÜNWALD

Untersuchung der Wirkung des Furfurols und des Furfurolalkohols auf die Glanzbildung in verschiedenen galvanischen Bädern 539

E. ROMAN

Wirkungsweise der Korrosionsinhibitoren I. Adsorbtion der korrosionshemmenden Stoffe 545

ANALYTISCHE CHEMIE

S. WEISSBUCH, H. W. UNTERMAN

Automatische mikrobiologische Methoden zur Bestimmung der Antibiotika.. 551

N. Goida, D. Goida, Gh. Serban: **Erwägungen der Thermodynamik und Kinetik in bezug auf die Disproportionierung des Toluols auf Aluminium-Silikat-Katalysatoren**

Vom thermodynamischen und kinetischen Standpunkt aus wird die katalytische Disproportionierungsreaktion des Toluols im heterogenen System untersucht. Es werden die Reaktionsordnung und die Aktivierungsenergie berechnet.

Rev. Chim **24,** 1973, nr. 7, p. 479
DK 536.7:547.533:542.973

I. Muja, F. Obogeanu, P. Militaru-Chiţu, G. Andreescu: **Alkylierung methylaromatischer Kohlenwasserstoffe mit Azetylen. Thermodynamische Studie**

Die Thermodynamik des Alkylierungsprozesses methylaromatischer Kohlenwasserstoffe mit Azetylen (Toluol, Ortoxylen) wird dargelegt. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten und deren Abhängigkeit von der Temperatur erfolgte durch die Entwicklung der polynominalen Gleichungen für ΔC_p durch die Methode der Gruppenbeiträge. Die Auswahl der optimalen Parameter für diesen Prozess ist durch das chemische Gleichgewicht des Systems paralleler Reaktionen bedingt, die Ditoliäthan und Vinyltoluol ergeben würden.

Rev. Chim **24,** 1973, nr. 7, p. 507
DK 536.7:542.952.52:547.534

F. Urseanu, R. Vintilă, G. Nazarie: **Synthese eines neuen kationischen Farbstoffs für Polyakrylnitrilfasern**

Ein neuer kationischer Farbstoff wurde synthetisiert, ausgehend von 11-Nitronaphtho [2,3-c] Akrydan-5,8,14-Trion, das mit Natriumsulfid zu N,N-Dimethylformamid reduziert und somit in 11-Aminonaphtho [2,3-c] Akrydan-5,8,14-Trion umgewandelt wurde. Es folgte dessen Azylierung durch Behandlung mit Chlorazetylchlorid zu Orto-Dichlorbenzol und die darauffolgende Quaternisierung mit Pyridin in der gleichen Reaktionsmasse. Der Reaktionsverlauf und die Bestimmung der Verbindungen wurde durch chromatographische, Elementar-, Infrarotspektral- und Tinktorialanalysen verfolgt. Die eingefärbten Polyakrylnitrilfasern weisen eine überlegene Farbechtheit auf, wodurch sich die Anwendung des neuen Farbstoffs als empfehlenswert erweist.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 512
DK 66.094.403:677.494.745.32

D. Turtoi: **Erzielung von Reagenzien und Feinchemikalien durch Reinigung der technischen Erzeugnisse durch Ionenaustausch**

Der Verfasser gibt einen allgemeinen Überblick über die bisher erzielten Ergebnisse im Hinblick auf die Reinigung einer Reihe technischer Erzeugnisse durch Ionenaustausch zwecks Erzielung von Reagenzien und Feinchemikalien mit einem Gehalt an Verunreinigungen unter den zulässigen Grenzwerten.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 517
DK 543.41:661.183.12

I. Ciolan: **Beiträge zur mathematischen Modellierung des Prozesses der Äthylengewinnung durch Benzinpyrolyse**

Die Arbeit umfasst allgemeine Betrachtungen in bezug auf die Optimalgestaltung von Chemieanlagen mit Hilfe des Digitalrechners. Für eine Anlage zur Äthylengewinnung durch Benzinpyrolyse wurde ein mathematisches Modell zur Berechnung der Temperatur der Brenngase im Pyrolyseofen sowie ein mathematisches Modell zur Berechnung der Äthylenausbeute aufgestellt. Letzteres umfasst die Konstanten, deren experimentelle Bestimmung unumgänglich sind.

Rev. Chim 24, 1973, nr. 7, p. 527
DK 665.65.69:661.715.332

I. Atanasiu, T. Badea: **Wirkung der Anionen SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} auf den Punktfrass des rostfreien Stahls 18/10**

Das Vorhandensein der Anionen SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} in Chloridlösungen bewirkt eine Verlagerung des Punktfrasspotentials auf umso edlere Werte, als das Verhältnis der Konzentration nichtaggressiver Anionen/aggressiver Anionen grösser ist. Ist das Verhälnis hinreichend, wird der Punktfrass des rostfreien Stahls 18/10 in neutralen Medien gehemmt. Aufgrund potentiostatischer Messungen, die auf mehrere Konzentrationen ausgedehnt wurden, konnte festgestellt werden, dass der Logarithmus der minimalen Anionenkonzentration für die Inhibition linear mit dem Logarithmus verläuft, der der Konzentration des Ions Cl^- entspricht. Die Inhibitionswirkung auf den Punktfrass wächst in der Grössenorundung $SO_4^{2-} \leqslant CrO_4^{2-} < HPO_4^{2-}$, wenn das Cl^- – Ion sich im Konzentrationsbereich von 0,01 – 1M befindet.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 535
DK 620.193:669.14.018.8

O. TOMA, T. CRIŞAN

Bestimmung des Gehalts an Fe, Zn, Cr, Na in Katalysatoren durch atomare Absorbtionsspektroskopie 555

I. GĂNESCU, AL. POPESCU, M. CIOICĂ şi T. SOARE

Chrom-Thiozyanatverbindungen in der chemischen Analyse (XVII)..... 558

N. TEODORESCU, C. DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ

Analytische Untersuchung der Komplexierungsfähigkeit neuer Diphenyl-Sulfonil-Thiosemikarbazide und einiger ihrer Zyklisierungserzeugnisse 560

C. CONSTANTINESCU

Spektrophotometrische Untersuchungen der Farbreaktionen zwischen basischen Farbstoffen und Thallium 565

I. GROS, H. KOLCK, D. BOTH

Indirekte kolorimetrische Dosierung des Magnesiums in einigen Flüssigkeiten 568

E. Roman: **Wirkungsmechanismus der korrosionshemmenden Stoffe. I. Adsorbtion der korrosionshemmenden Stoffe**

Die Mehrheit der organischen korrosionshemmenden Stoffe wirken durch Adsorbtion an der Metalloberfläche auf die Geschwindigkeit des Korrosionsprozesses. Das Gefüge des organischen Moleküls spielt eine entscheidende Rolle in der Bestimmung der Wirksamkeit eines Inhibitors. Die Art des Metalls, die Zusammensetzung, der Flüssigkeit und die Temperatur des korrosiven Mediums üben einen besonderen Einfluss auf die Adsorbtion des Inhibators an der Metalloberfläche aus.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 545
DK 620.197.3

S. Weissbuch, H. W. Unterman: **Automatische mikrobiologische Methoden zur Bestimmung der Antibiotika**

Die automatischen mikrobiologischen Methoden zur Bestimmung der Antibiotika werden in einer allgemeinen Übersicht dargelegt. Die Verfasser beschreiben die Anwendung der automatisierten Atmungs- und Trübungsmessverfahren bei den wichtigsten Antibiotikaklassen, sowohl in der Industrie als auch der analytischen Kontrolle der galenischen Präparate. Es werden die Vorteile der Automation der mikrobiologischen Analysen im Vergleich zu den von Hand durchgeführten Untersuchungen und die Perspektiven für Industrie und Kliniken dargelegt.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 551
DK 615.779.92/93:543.9

I. Gros, H. Klock, D. Both: **Indirekte kolorimetrische Dosiernug des Magnesiums in einigen Flüssigkeiten**

Es wird eine kolorimetrische Dosierungsmethode des Magnesiums im Harn beschrieben. Das Verfahren fusst auf der Fällung des Magnesiums in Form von Ammonium und Magnesiumphosphat nach vorangehender Entfernung des Kalziums aus der Probe und der Dosierung des Phosphations im Komplex durch Molibdänblau. Die Dosierungsweise des Phosphations wurde von den Verfassern entwickelt. Die Methode weist eine gute Reproduzierbarkeit auf. Die an synthetischen Mischungen, die das Kalzium- und Magnesiumion enthalten, vorgenommenen Bestimmungen ergaben eine systematische Fehlmessung um −8%, wodurch sich die Notwendigkeit ergibt, den Berichtigungsfaktor 1,08 einzusetzen.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 568
DK 543.432:546.46

SOMMAIRE

N. GOIDEA, D. GOIDEA, GH. ŞERBAN

Considérations thermodynamiques et cinétiques sur le disproportionnement du toluène sur catalyseur du type alumino — silicate 479

I. MUJA, F. OBOGEANU, P. MILITARU- CHIŢU, G. ANDREESCU

L'alkylation des hydrocarbures méthylaromatiques à acétylène. Etude thermodynamique 507

A. NICOLESCU

Sur l'activité catalytique et les principales méthodes de la mesurer..... 512

F. URSEANU, R. VINTILĂ, G. NAZARIE

La synthèse d'un nouveau colorant cationique pour fibres P.N.A..... 517

L. FODOR

Détermination de la longueur des couches de catalyseur à la synthèse de l'ammoniaç 519

N. Goidea, D. Goidea, Gh. Serban: **Considérations thermodynamiques et cinétiques sur le disproportionnement du toluène sur catalyseur du type alumino — silicate**

L'article contient une étude thermodynamique et cinétique sur la réaction de disproportionnement catalytique du toluène en système hétérogène. On calcule l'ordre de réaction et l'énergie d'activation.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 479
C.D. 536.7:547.533:542.973

I. Muja, F. Obogeanu, P. Militaru – Chiţu, G. Andreescu **L'alkylation des hydrocarbures méthylaromatiques à acétylène. Etude thermodynamique**

On présente la thermodynamique du processus d'alkylation à acétylène des hydrocarbures méthylaromatiques (toluène, orthoxylène). Le calcul des constantes d'équilibre et la dépendance de celles-ci de la température a été réalisé par le développement des équations polynomiales pour ΔC par la méthode des contributions de groupe. Le choix des paramètres optimums pour ce processus est conditionné par l'équilibre chimique du système de réactions parallèles d'où il résulterait du ditolyléthane et du vinyl-toluène.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 507
C.D. 536.7:542.952.52:547.534

F. Urseanu, R. Vintilă, G. Nazarie: **La synthèse d'une nouveau colorant cationique pour fibres P.N.A.**

On décrit la synthèse d'un nouveau colorant cationique à partir de la 11-nitronaphto [2,3-c] acrydane — 5,8,14 — trione, qui a été réduite au sulfure de sodium en N.N. — diméthyleformamide et transformée ainsi en 11-aminonaphto [2,3-c] acrydane —5,8,14 — trione, suivie par l'acylation de celle-ci par traitement au chlorure de chloracétyl en ortho-dichlorebenzène et par la quaternairisation dans la même masse de réaction à la pipéridine.

L'évolution des réactions et l'identification des composés ont été suivies par des analyses chromatographique, élémentaire, spectrale, en I.R. et tinctoriale.

Les teintures effectuées sur des fibres polyacrylonitriliques présentent des résistances tinctoriales supérieures, ce qui démontre que le nouveau colorant synthétisé peut présenter un intérêt par ses applications.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 517
C.D. 66.094.403:677.494.745.32

O. TOMA, T. CRIŞAN

Determining by Atomic Absorption Spectroscopy the Fe, Zn, Cr, Na Contents in the Catalysts 555

I. GĂNESCU, AL. POPESCU, M. CIOICĂ T. SOARE

Thiocyanato-Chromic Compounds in Chemical Analysis (XVII) 558

N. TEODORESCU, C. DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ

An Analytical Study of the Complexating Capacity in Some New Diphenyl-Sulphonil-Thiosemicarbazides and Some of Their Cyclization Products 560

C. CONSTANTINESCU

Spectrophotometric Studies of Colour Reactions between the Basic Dyes and Thallium 565

I. GROS, H. KOLCK, D. BOTH

The Indirect Colorimetric Determination of Magnesium in Some Liquids.... 568

E. Roman: **The Action Mechanism of Corrosion Inhibitors. I. The Adsorption of Corrosion Inhibitors**

Most organic corrosion inhibitors act on the speed of the corrosion process by adsorption on metal surface. The structure of the organic molecule plays a decisive part in establishing the efficiency of an inhibitor. The type of the metal, the composition of the solution and the temperature of the corrosive medium have an outstanding influence on inhibitor adsorption on metal surface.

Rev. Chim. **24**, nr. 7, 1973, p. 345
D.C. 620.197.3

S. Weissbuch, H. W. Unterman: **Automatic Microbiological Methods for Determining the Antibiotics**

A general study concerning the automatic microbiological methods for antibiotics determination is presented. The use of automatised turbidimetric and respirometric methods in the main classes of antibiotics both in industry and the analytical control of galenic products is described. The advantages of the automatization of microbiological analyses are discussed and compared with the manual ones and the prospective uses in the industry and clinics are pointed out.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 7, p. 551
D.C. 615.779.92/93 :543.9

I. Gros, H. Kolck, D. Both: **The Indirect Colorimetric Determination of Magnesium in Some Liquids**

The description is given of a colorimetric method for determining the magnesium in urine, based on magnesium precipitation as magnesium phosphate and ammonium, after previous removal of calcium, and on the determination of the phosphate ion in the complex through the intermediary of molybdenum blue. The way of working for determining the phosphate ion has been worked out by the authors.
The reproductibility of the method is good. Determinations made with synthetic mixtures containing the calcium and magnesium ion have shown the existence of a systematic error of about −8 %, which makes it necessary to introduce a correction factor of 1.08.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 7, p. 568
D.C. 543.432-546.46

СОДЕРЖАНИЕ

Н. ГОЙДЯ, Д. ГОЙДЯ, Г. ШЕРБАН

Термодинамические и кинетические соображения относительно диспропорционирования толуола на катализаторе типа глинозем-силикат..... 497

И. МУЖА, Ф. ОБОДЖАНУ, П. МИЛИТАРУ-КИЦУ, Г. АНДРЕЕСКУ

Алкилирование метилароматических углеводородов ацетиленом. Термодинамическое изучение... 507

А. НИКОЛЕСКУ

О каталитической деятельности и основных методах измерения 512

Ф. УРСЯНУ, Р. ВИНТИЛЭ, Г. НАЗАРИЕ

Синтез нового катионового красителя для волокон П.А.Н..... 517

Л. ФОДОР

Определение длины слоев катализатора при синтезе аммиака. 519

Н. Гойдя, Д. Гойдя, Г. Шербан: **Термодинамические и кинетические соображения относительно диспропорционирования толуола на катализаторе типа глинозем-силикат.**

В работе приводится термодинамическое и кинетическое изучение реакций по каталитическому диспропорционированию толуола в гетерогенной системе. Высчитывают порядок реакции и активационную энергию.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 7, p. 497
Д.К. 536.7:547.533:542.973

И. Мужа, Ф. Ободжану, П. Милитару-Кицу, Г. Андрееску: **Алкилирование метилароматических углеводородов ацетиленом. Термодинамическое изучение**

Приводится термодинамика процесса алкилирования ацетиленом метилароматических углеводородов (толуол, ортоксилен). Расчет констант равновесия и их зависимость от температуры получили путем развития полиноминальных уравнений для ΔCp методом группового содействия. Выбор оптимальных параметров для этого процесса обусловлен химическим равновесием системы параллельных реакций из которых получаются дитолетан и винилтолуол.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 7, p. 507
Д.К. 536.7:542.952.52:547.534

Ф. Урсяну, Р. Винтилэ, Г. Назарие: **Синтез нового катионового красителя для волокон П.А.Н.**

В работе описывается синтез нового катионового красителя начиная от 11-нитронафто (2,3-с) акридан-5, 8, 1 — трион, который был восстановлен сернистым натрием в NN-диметилформамиде и превращен таким образом в 11-аминонафто (2,3-с) акридан- 5,8,14 — трион, затем ацилирование ее обработкой хлорацетиловым хлоридом в орто-дихлорбензоле и далее четвертичнование в той же реакционной массе пиридином.
Ход реакции и идентифицирование составных наблюдали путем проведения хроматографического, элементарного, И. К. спектрального и тинкториального анализов. Покраски проведенные на полиакрилнитриловом волокне имеют высшие тинкториальные сопротивления, что доказывает что новый синтетизированный краситель может представлять интерес для применения.

Rev. Chim. 24, 1973, nr. 7, d. 517
Д.К. 66.094.403:677.494.745.32

Д. ТУРТОЙ

Получение реактивов и тонких химикалей путем очистки технических продуктов при помощи ионообмена **523**

И. ЧОЛАН

К вопросу математического моделирования процесса получения этилена путем пиролиза бензинов **527**

П. БАЛТЭ

Теория поля лигандов применяемая в интерпретации поглощения окрашенных стекол **532**

И. АТАНАСИУ, Т. БАДЯ

Эффект анионов SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} и HPO_2^{4-} на точечную коррозию нержавеющей стали 18/10.... **535**

Е. ГРЮНВАЛЬД

Изучение эффекта фурфурола и фурфурилового спирта на образование блеска в различных гальванических ваннах **539**

Е. РОМАН

Механизм действия ингибиторов коррозии .I. Адсорбция ингибиторов коррозий **545**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. ВАЙССБУХ, Х. В. УНТЕРМАНН

Автоматические, микробиологические методы по определению антибиотиков **551**

О. ТОМА. Т. КРИШАН

Определение путем атомной, абссорбционной спектрофотометрии содержания в катализаторах Fe, Zn, Cr, Na **555**

И. ГЭНЕСКУ, АЛ. ПОПЕСКУ, М. ЧИОКЭ

Хромо-тиоционатовые комплексы в химическом анализе (XVII). **558**

Н. ТЕОДОРЕСКУ, К. ДЕМЕТРЕСКУ, К. КИРИЦЭ

Аналитическое изучение комплексирующей способности у новых дифенил-сульфонил-тиосемикарбазидах и ряд продуктов их цикли зации **560**

К. КОНСТАНТИНЕСКУ

Спектрофотометрическое изучение цветных реакций между основными красителями и таллием. **565**

И. ГРОС, Х. КОЛК, Д. БОТ

Косвенная колориметрическая дозировка магния в некоторых физиологических жидкостях .. **568**

Д. Туртой: **Получение реактивов и тонких химикалей путем очистки технических продуктов при помощи ионообмена.**

Работа содержит обобщение результатов по очищению путем ионообмена ряда технических продуктов, с целью получения реактивов и тонких химикалей, с содержанием загрязнений ниже допускаемых пределов.

Rev. Chim. 24, 1973, nr. 7, p. 523
Д.К. 543—41:661.183.12

И. Чолан: **К вопросу математического моделирования процесса получения этилена путем пиролиза бензинов.**

В работе имеется ряд общих соображений относительно оптимизации химических установок пальцевым счетчиком. Для случая установок по производству этилена путем пиролиза бензинов разработаны далее, математическая модель по расчету температуры выхлопных газов из пиролизной печи и одна математическая модель по расчету выхода этилена. Вторая, содержит, константы, опытное определение которых является обязательным.

Rev. Chim. 24, 1973, nr. 7. p. 527
Д.К. 665.65.69:661.715.332

И. Атанасиу, Т. Бадя: **Эффект анионов SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} и HPO_4^{2-} на точечную коррозию нержавеющей стали** 18/10

Наличие анионов SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} и HPO_4^{2-} в хлористых растворах определяет перемещение потенциала точечной коррозии к величинам настолько благородным, насколько отношение концентрации неагрессивный анион /агрессивный анион больше. При удовлетворительных отношениях, точечная коррозия нержавеющей стали 18/10 в нейтральных средах ингибируется. На основание потенциостатических измерений обхватывающих несколько концентраций, нашли что логарифм минимальной анионовой концентрации для ингибирования является линейным с логарифмом соответствующим концентрации иона Cl^-. Эффективность ингибирования точечной коррозии растет в порядке SO_4^{2-} CrO_4^{2-} HPO_4^{2-}, если ион Cl находится в области концентрации между 0,01—1 М.

Rev. Chim. 24, 1973i nr. 7, p. 535
Д.К. 620.193:669.14.018.8

Е. Роман: **Механизм действия ингибиторов коррозии. I. Адсорбция ингибиторов коррозий**

Большинство органических ингибиторов коррозий действуют на скорость коррозионного процесса путем поверхностной адсорбции металла. Структура органической молекулы имеет решающую роль в определении эффективности ингибитора. Тип металла, состав раствора и температура коррозионной среды имеют особенное влияние на поверхность металла.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 545
Д. К. 620.197.3

С. Вайсбух, Х. В. Унтерманн: **Автоматические, микробиологические методы по определению антибиотиков.**

Приводится общий доклад по автоматическим микробиологическим методам по определению антибиотиков. Описывается применение турбидиметрических и респирометрических автоматизированных способов у самых главных классах антибиотиков, как в промышленности, так и в аналитическом контроле галеновых препаратов.
Обсуждаются преимущества автоматизации микробиологических анализов по сравнению с ручными и перспективы для промышленности и клиник.

Rev. Chim. 24, 1973, nr. 7. p. 551
Д.К. 615.779.92/93:543. 9

И. Грос, Х. Колк, Д. Бот: **Косвенная колориметрическая дозировка магния в некоторых физиологических жидкостях.**

Описывается колориметрический метод дозировки магния в моче, основанный на осаждении магния в форме фосфата магния и аммония-после предварительного удаления кальция из пробы- и дозировки иона фосфата из комплекса посредством молибденового синего, способ работы для дозировки иона фосфата был разработан авторами.
Воспроизводимость метода хорошая. Проведенные определения синтетическими смесями содержащих ион кальция и магния указывает на систематическое наличие ошибки около-8%, которая принуждает ввести корректирующий фактор 1,08.

Rev. Chim. 24, 1973, nr. 7, p. 568
Д.К. 543.432:546.46

D. TURTOI

Obtention des réactifs et des substances chimiques fines par purification des produits techniques à l'aide de l'échange ionique 523

I. CIOLAN

Contribution au modelage mathématique du processus d'obtention de l'éthylène par pyrolyse des essences 527

P. BALTĂ

La théorie du champ des ligands appliquée à l'interprétation de l'absorption des verres colorés 532

I. ATANASIU, T. BADEA

L'effet des anions SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-} sur la corrosion pitting de l'acier inoxydable 18/10 535

E. GRÜNWALD

Etude de l'effet du furfurol et de l'alcool furfurilique sur la formation du lustre dans différents bains galvaniques.. 539

E. ROMAN

Le mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion. I. L'adsorbtion des inhibiteurs de corrosion 545

CHIMIE ANALYTIQUE

S. WEISSBUCH, H. W. UNTERMAN

Méthodes microbiologiques automatiques de détermination des antibiotiques. 551

O. TOMA, T. CRIȘAN

Détermination par spectroscopie d'absorption atomique de la teneur en Fe, Zn, Cr, Na des catalyseurs..... 555

I. GĂNESCU, AL. POPESCU, M. CIOICĂ, T. SOARE

Complexes thiocyanato-chromiques dans l'analyse chimique (XVII)..... 558

N. TEODORESCU, C. DEMETRESCU, C. CHIRIȚĂ

Etude analytique de la capacité complexante chez de nouvelles diphénylesulfonil-thiosemicarbazides et chez certains produits de cyclisation de celles-ci 560

C. CONSTANTINESCU

Etudes spectrophotométriques des relations de couleur entre les colorants basiques et le thallium..... 565

I. GROS, H. KOLCK, D. BOTH

Le dosage colorimétrique indirect du magnésium dans certains liquides.. 568

D. Turtoi: **Obtention des réactifs et des substances chimiques fines par purifIcation des produits techniques à l'aide de l'échange ionique**

L'article contient une généralisation des résultats concernant la purification par échange ionique d'une série de produits techniques, en vue d'obtenir des réactifs et des produits chimiques fins, à teneur en impuretés au-dessous des limites admises.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 523
C.D. 545.41:661.183.12

I. Ciolan: **Contribution au modelage mathématique du processus d'obtention de l'éthylène par pyrolyse des essences**

L'article contient quelques considérations générales sur l'optimisation des installations chimiques au moyen de calculateurs digitaux. Pour le cas des installations destinées à produire de l'éthylène par pyrolyse des essences, on a élaboré un modèle mathématique pour calculer la température des gaz de combustion dans la four à pyrolyse et un modèle mathématique pour calculer le rendement en éthylène. Le deuxième contient des constantes dont la détermination expérimentale est indispensable.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 527
C.D. 665.65.69:661.715.332

I. Atanasiu, T. Badea: **L'effet des anions SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} et HPO^{2-} sur la corrosion pitting de l'acier inoxydable 18/10**

La présence des anions SO_4^{2-} ,CrO_4^{2-} et HPO_4^{2-} dans des solutions de chlorure détermine le déplacement du potentiel pitting vers des valeurs d'autant plus nobles que le rapport des concentrations anion non agressif/anion agressif est plus grand. A des rapports suffisants, la corrosion en pitting de l'acier inoxydable 18/10 en milieux neutres est inhibée.
Sur la base des mesurages potentiostatiques effectués à plusieurs concentrations, on a trouvé que le logarythme de la concentration minimum d'anion pour l'inhibition est linéaire avec le logarythme correspondant à la concentration de l'ion Cl^-.
L'efficience de l'inhibition de la corrosion en pitting augmente dans l'ordre SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-} si l'ion de Cl^- se trouve dans le domaine de concentrations 0,01 – 1 M.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 535
C.D. 620.193:669.14.018.8

E. Roman: **Le mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion. I. L'adsorption des inhibiteurs de corrosion**

La plupart des inhibiteurs organiques de corrosion agissent sur la vitesse du processus de corrosion par adsorption sur la surface du métal. La structure de la molécule organique joue un rôle décisif dans l'établissement de l'efficience d'un inhibiteur. Le type du métal, la composition de la solution et la température du milieu corrosif ont une influence particulière sur l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal.

Rev. Chim., 24, nr. 7, 1973, p. 545
C.D. 620.197.3

S. Weissbuch, H. W. Unterman: **Méthodes microbiologiques automatiques de détermination des antibiotiques**

On présente une étude d'ensemble sur les méthodes microbiologiques automatiques de détermination des antibiotiques. On décrit l'emploi des procédés turbidimétriques et respirométriques automatisés chez les plus importantes classes d'antibiotiques autant dans l'industrie que dans le contrôle analytique des préparations galéniques.
On discute les avantages de l'automatisation des analyses microbiologiques par rapport aux méthodes manuelles, ainsi que les perspectives pour l'industrie et les cliniques.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 551
C.D. 615.779.92/93:543.9

I. Gros, H. Klock, D. Both: **Le dosage colorimétrique indirect du magnésium dans certains liquides**

On décrit une méthode colorimétrique de dosage du magnésium dans l'urine, basée sur la précipitation du magnésium sous forme de phosphate de magnésium et d'ammonium, après avoir préalablement éliminé le calcium, et sur le dosage de l'ion phosphate du complexe par l'intermédiaire du bleu de molybdénum, le mode de travail pour le dosage de l'ion phosphate étant élaboré par les auteurs.
La reproductibilité de la méthode est bonne. Des déterminations effectuées avec des mélanges synthétiques contenant l'ion calcium et magnésium indiquent l'existence d'une erreur systématique autour de −8%, qui rend nécessaire l'introduction du facteur de correction 1,08.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 7, p. 568
C.D. 543.432:546.46

DISPOZITIV ELECTROMECANIC DE INDICARE ŞI CONTROL A NIVELULUI LICHIDELOR ŞI SOLIDELOR DIN UTILAJELE DE DEPOZITARE ÎN VRAC

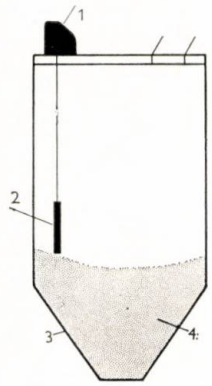


Fig. 1:
1 — capul de măsurare BIN — DEX; *2* — greutate; *3* — container; *4* — material.

Utilizabil pentru orice solide sau lichide, inclusiv cele corosive sau vîscoase la temperaturi de pînă la 400°C şi în medii periculoase sau explozive din industria chimică, petrochimică şi a maselor plastice, industria minieră, siderurgică, alimentară şi alte industrii similare.

Firma **The 30—98 Company Limited** din Harley, Surrey, Anglia a lansat de curînd pe piaţa europeană un echipament electromecanic pentru indicarea şi controlul nivelului materiilor prime din utilajele de depozitare, cum sînt silozurile sau buncărele. Cunoscut sub denumirea de indicator continuu de nivel BIN—DEX, noul aparat poate fi folosit pentru măsurarea nivelului diferitelor materiale, începînd cu pulberile şi granulele din industria chimică, industria materialelor plastice, industria de prelucrare metalurgică şi siderurgică şi pînă la pietrele şi bolovanii mari manevraţi în industria minieră, carierele de piatră sau şantiere de construcţii (fig. 1). În afară de indicarea nivelului din containere, aparatul BIN—DEX poate asigura şi comanda utilajelor asociate din fluxul tehnologic, cum sînt transportoare sau alte utilaje mecanice de încărcare sau descărcare a rezervorului. Cu mici adaptări (descrise mai jos) aparatul poate fi utilizat şi în cazul diferitelor lichide, începînd cu alcooli şi pînă la gudroane.

Dispozitivul BIN—DEX este format în principal dintr-o greutate metalică sau un corp de pendul suspendat pe un cablu antiacid ce se înfăşoară pe un sistem cu scripeţi sensibil la variaţii de greutate, închis într-o carcasă etanşă la praf (fig. 2) şi aşezat pe capacul rezervorului. Scripetele sesizează dacă greutatea este degajată de material sau se sprijină parţial în acesta. La intervale regulate greutatea se ridică automat şi coboară din nou pînă la atingerea suprafeţei materialului, nivelul fiind indicat continuu pe cadranul aparatului indicator (fig. 3). Pot fi folosite pînă la şase aparate de indicatoare cu repetiţie conectate la un singur element de detecţie. Capul de detecţie poate încorpora pînă la şase relee de comandă a funcţiilor auxiliare de alarmă sau de control — a instalaţiei atunci cînd materialul din rezervor atinge nivelele intermediare prescrise.

Controlul nivelului lichidelor vîscoase

În cazul în care unitatea BIN—DEX urmează a fi folosită pentru indicarea şi controlul nivelului unui lichid, greutatea se înlocuieşte printr-un flotor şi se procedează la două modificări simple în schema de legături electrice. În acest fel ea poate servi pentru măsurarea lichidelor dense şi vîscoase, cît şi a lichidelor fierbinţi sau corozive. Montarea unui flotor de tip special care să treacă prin unul sau mai multe straturi de lichid permite măsurarea nivelului lichidului mai dens aflat pe fundul rezervorului. Folosind un tip special de greutate poate fi măsurat nivelul unui strat de material solid aflat sub un strat de lichid.

Sistemul descris poate fi livrat în ansamblu cu un indicator numeric în locul indicatorului analogic standard. Avînd în vedere micile diferenţe în funcţionare, acest sistem se recomandă îndeosebi atunci cînd folosirea greutăţilor şi flotoarelor normale nu este posibilă cum este în cazul amestecătoarelor cu palete sau în care agitarea se face cu un curent de gaze. În timpul funcţionării sistemului de agitare greutatea sau flotorul dispozitivului numeric sînt menţinute deasupra nivelului materialului şi a echipamentului de lucru din vas. Operaţia se poate întrerupe automat la intervale scurte, cînd greutatea sau flotorul sînt coborîte pînă la suprafaţa materialului, şi apoi readuse în poziţia de repaus. Ca alternativă, în cazurile unor depozitări simple în care nu sînt necesare măsurători frecvente de nivel, operaţia poate fi efectuată manual prin comandă de la un buton.

Ambele sisteme BIN—DEX pot fi folosite pentru măsurarea nivelului materialelor cu temperaturi de pînă la 400°C, de asemenea, ele pot funcţiona în medii periculoase, în prezenţa gazelor sau vaporilor explozivi.

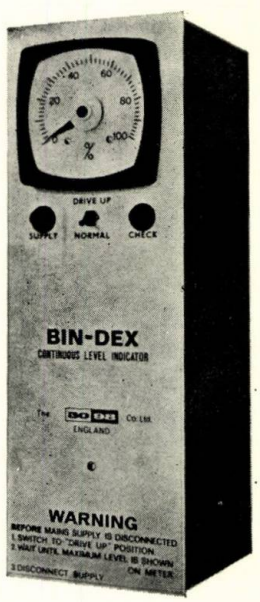


Fig. 2.

The 30—98 Company

dispune de reprezentanţe în Europa, dar este dornică să extindă reprezentarea.

Informaţii suplimentare de la: THE 30—98 COMPANY LIMITED—Gatwick House Povey Cross Road Harley, Surrey, Anglia. Telefon: Harley 5471/2

Niculina Goidea, D. Goidea şi Gh. Şerban

Consideraţii termodinamice şi cinetice asupra disproporţionării toluenului pe catalizator de tip alumino-silicat

Producţia de benzen a cunoscut o dezvoltare continuă şi rapidă pe plan mondial, datorită utilizării ca materie primă pentru numeroase produse chimice importante: materiale plastice, cauciucuri sintetice, fibre sintetice, detergenţi, insecticide, medicamente, coloranţi etc.

Aceeaşi caracteristică de creştere rapidă a avut-o şi producţia de xileni, care se utilizează ca materie primă pentru fibre sintetice, răşini sintetice, lacuri, plastifianţi, etc.

În schimb toluenul, care se obţine împreună cu benzenul şi xilenii din fracţia BTX rezultată în procesele de reformare catalitică a benzinelor şi de piroliză a fracţiunilor petroliere, nu are, deocamdată, utilizări mai importante ca materie primă în industria chimică.

Pentru a se acoperi consumul crescînd de benzen, ca şi de *o*- şi *p*-xilen, s-au extins capacităţile de reformare catalitică a benzinelor şi acelea de izomerizare a *m*-xilenului, pînă aproape de limita disponibilului de materie primă. Dezvoltarea într-un ritm accelerat a producţiei de olefine prin piroliza hidrocarburilor a făcut, însă, ca principala sursă de hidrocarburi aromatice să devină procesul de piroliză a fracţiunilor petroliere lichide.

Situaţia actuală a producţiei şi consumului de benzen, toluen şi xileni este caracterizată, deci, printr-un consum mai mare de benzen şi xileni şi un excedent de toluen. Aplicarea procesului de dezalchilare şi a proceselor recent apărute de disproporţionare şi transalchilare a toluenului rezolvă atît problema disponibilului de toluen, prin utilizarea acestuia ca materie primă, cît şi aceea a acoperirii necesarului crescînd de benzen şi xileni. Mai mult încă, procesul de transalchilare implică şi valorificarea chimică a altor hidrocarburi alchilaromatice (C_9^+), care nu s-a dezvoltat pînă în prezent.

Procesul de dezalchilare a toluenului constă în scindarea grupei metil urmată de hidrogenarea la metan. Teoretic, din materia primă aromatică se pierde 15% gr. pentru formarea metanului.

Procedeul de disproporţionare a toluenului constă în formarea de benzen şi xileni în raportul molar 1/1 consumîndu-se pentru aceasta un număr dublu de moli de toluen, transferul grupei metil avînd loc de la o moleculă de toluen cu formare de benzen, la cealaltă moleculă de toluen cu formare de xileni.

Procesul de transalchilare se bazează pe transferul unei grupe metilice mai reactivă, de la trimetilbenzeni la toluen cu formare de xileni.

Întrucît la procesele de disproporţionare şi de transalchilare a toluenului, grupa metilică scindată nu mai formează metan, iar concomitent cu benzenul se obţin şi xileni care au o valoare mai ridicată, se consideră că aceste procese prezintă indicatori tehnico-economici mai avantajoşi decît aceia ai procesului de dezalchilare.

Importanţa acestor procese va reieşi şi mai clar din analizarea cifrelor referitoare la producţia de benzen, toluen şi xileni înregistrată între anii 1960—1970 şi la evoluţia probabilă între anii 1971—1980 în cîteva ţări cu o situaţie reprezentativă în acest domeniu. Aceste date sînt prezentate în tabela 1 [1,2].

Din tabelă rezultă că, în general, în ţările menţionate, care au o producţie mare de hidrocarburi aromatice, producţia de benzen a crescut în 1970 de 1,4—3,5 ori, cea de toluen de 1,5—3,9 ori şi cea de xileni de 1,3—3,8 ori, faţă de 1965, şi se estimează că în continuare producţiile respective vor creşte în 1975 de 1,3—2,2 ori faţă de 1970. Analizînd, însă, comparativ datele de producţie pentru hidrocarburile aromatice de bază (BTX), în anii 1965 şi 1970, se constată că ponderea benzenului a rămas constantă, a toluenului a scăzut şi aceea a xilenilor a crescut. Creşterea ponderii xilenilor este apreciabilă în Japonia (de la 15% la 32%), datorită punerii în funcţiune a unor instalaţii de disproporţionare — transalchilare a toluenului cu trimetilbenzeni. Aceasta arată importanţa pe care o au procesele menţionate pentru valorificarea toluenului, la obţinerea concomitentă a benzenului şi xilenilor.

Procesele de disproporţionare şi de transalchilare a toluenului au şi un caracter de flexibilitate. Dacă este cerut benzenul în cantităţi mai mari şi preţurile sînt relativ ridicate, se foloseşte operaţia de disproporţionare. Atunci cînd cererile pentru *o*- şi *p*-xilen sînt în creştere, se aplică procesul de transalchilare, obţinîndu-se cantităţi mai mari de xileni în defavoarea benzenului.

Prima instalaţie industrială de transalchilare a toluenului, aparţinînd societăţii Toyo Rayon (Japonia), a fost pusă în funcţiune la Kawasaki, în octombrie 1969, avînd o capacitate de prelucrare de 77 000 t toluen/an [3, 4]. Instalaţia are un singur reactor cu catalizator în pat fix regenerabil, cu o durată de funcţionare mai mare de doi ani. Se lucrează în prezenţa hidrogenului, la temperaturi de 350—530°C şi presiuni de 10—50 at. Benzenul obţinut poate avea puritatea de 99,99%. Amestecul de xileni este format din 20—23% *o*-xilen, 48—55% *m*-xilen şi 23—25% *p*-xilen. În funcţie de compoziţia materiei prime şi de condiţiile de lucru, raportul molar xileni/benzen

Tabela 1

PRODUCȚIA DE BENZEN, TOLUEN ȘI XILENI (1960-1985),

Hidrocarbura aromatică	Țara	Unități de măsură	Anii				
			1960	1965	1970	1975*	1980*
Benzen	Franța	mii t	103	193	400	600	900
		indice		100	210	310	
	Italia	mii t		143	500	1000	1400
		indice		100	350	700	
	R.F.G.	mii t	328	332	600	1300	1900
		indice		100	160	390	
	S.U.A.	mii t	1519	2746	3900	5600	7700
		indice		100	140	200	
	Japonia	mii t	134	381	1220	1400	2000
		indice		100	320	370	
	Total mondial	mii t		5387	10960	18900	26700
		indice		100	200	350	
Toluen	Franța	mii t	26	41	80	420	600
		indice		100	200	1000	
	Italia	mii t	5	137	310	400	600
		indice		100	230	290	
	R.F.G.	mii t	32	103	150	300	500
		indice		100	150	300	
	S.U.A.	mii t	899	1798	2700	3500	4700
		indice		100	150	190	
	Japonia	mii t	61	186	720	1100	1500
		indice		100	390	590	
Xileni	Franța	mii t	34	107	170	300	700
		indice		100	160	280	
	Italia	mii t	2	111	425	550	1000
		indice		100	380	500	
	R.F.G.	mii t		98	224	500	1100
		indice		100	230	510	
	S.U.A.	mii t		1110	1496	2500	4000
		indice		100	130	230	
	Japonia	mii t		84	752	1500	2000
		indice		100	900	1800	

* Estiimăr.

Tabela 2

DATELE TERMODINAMICE ALE REACȚIEI DE DISPROPORȚIONARE A TOLUENULUI

Temp, °K	ΔH_T^0 cal/mol	ΔZ_T^0 cal/mol	$\log K_p$	K_p	Conversie toluen, % mol.	Compoziție, % mol.		
						toluen	benzen	xileni
300	174	1243	—0,911	0,123	41,2	58,8	20,60	20,60
400	227	1591	—0,870	0,135	42,3	57,7	21,15	21,15
500	259	1929	—0,846	0,143	43,0	57,0	21,50	21,50
600	275	2258	—0,827	0,149	43,5	56,5	21,75	21,75
700	280	2590	—0,812	0,154	43,9	56,1	21,95	21,95
800	280	2910	—0,802	0,158	44,3	55,7	22,15	22,15
900	281	3250	—0,793	0,162	44,6	55,4	22,30	22,30
1000	282	3578	—0,786	0,163	44,7	55,3	22,35	22,35

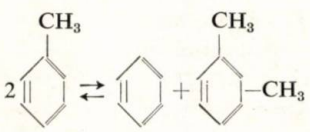
se poate varia între 0,7 și 10. Producția medie a instalației este de 32 000 t/an benzen și 43 000 t/an xileni.

În 1970 a fost pusă în funcțiune o altă instalație industrială în S.U.A., la rafinăria Houston, a Societății Atlantic Richfield Company, pentru disproporționarea-transalchilarea toluenului, cuplată cu o instalație de reformare catalitică a benzinelor. Capacitatea instalației este de 10 700 t/an benzen și 101 000 t/an xileni. Datorită acestei instalații, producția de aromate obținută înainte numai de la reformarea benzinelor a crescut la benzen cu 21% și la xileni cu 83%. Procesul realizat de Atlantic Richfield are, de asemenea, un caracter flexibil, sistemul de reacție putînd funcționa atît pe disproporționarea, cît și pe transalchilarea toluenului [5].

Datorită importanței pe care o are valorificarea superioară a toluenului în obținerea de benzen și xileni prin procesele de disproporționare-transalchilare, s-au inițiat studii asupra reacțiilor principale pe care se bazează aceste procese. În capitolele următoare va fi prezentată o parte din rezultatele experimentărilor obținute în laborator, cu privire la reacția de disproporționare a toluenului realizată în prezența unui catalizator de tip alumino-silicat.

DATE TERMODINAMICE

Principala reacție care are loc la disproporționarea toluenului la benzen și xileni este următoarea:



În tabela 2 sînt prezentați parametrii termodinamici calculați pentru această reacție, în intervalul de temperatură 300—1000°K.

Datele inițiale necesare calculării variației căldurii de reacție și energiei libere de reacție au fost luate din literatură [6, 7, 8], considerîndu-se pentru xileni amestecul de echilibru termodinamic, așa cum rezultă din reacția de disproporționare: 22% mol *o*-xilen, 54% mol *m*-xilen și 24% mol *p*-xilen. Constanta de echilibru a toluenului la presiune constantă s-a calculat din:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta Z}{RT}$$

Constanta de echilibru pentru reacția de disproporționare a toluenului în funcție de gradul de transformare a toluenului este:

$$K_p = \frac{x^2}{4(1-x)^2}$$

Conversia toluenului la echilibru (x) s-a calculat cu ecuația:

$$x = 2\frac{\sqrt{K_p}}{1 + 2\sqrt{K_p}}$$

În figura 1 s-a reprezentat grafic variația conversiei toluenului la echilibru în funcție de temperatură. Așa cum se vede din tabela 2 și figura 1, conversia de echilibru între 700 și 1000°K este 44,3—44,7% mol.

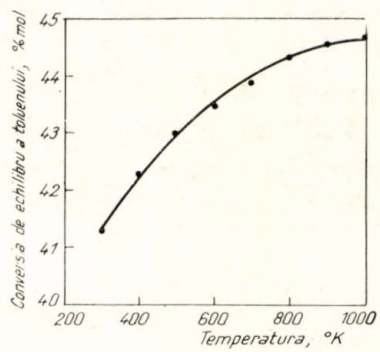


Fig. 1. Variația conversiei de echilibru termodinamic în funcție de temperatură pentru reacția de disproporționare a toluenului

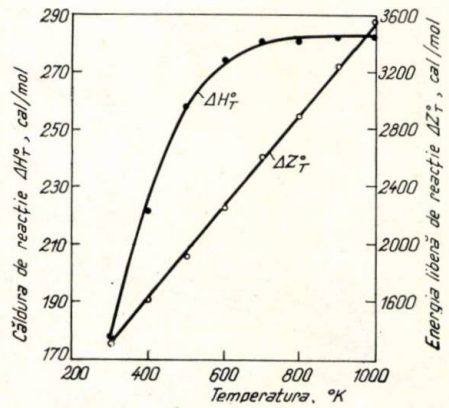


Fig. 2. Variația parametrilor termodinamici ΔH_T^0 și ΔZ_T în intervalul de temperatură 300—1000 °K pentru reacția de disproporționare a toluenului

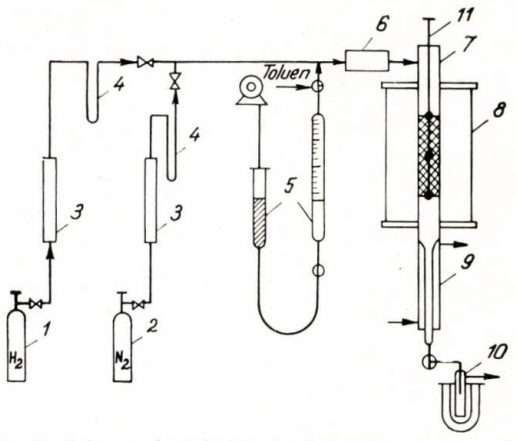


Fig. 3. Schema instalației de laborator pentru disproporționarea toluenului la presiunea atmosferică: 1 — Butelie H_2; 2 — butelie N_2; 3 — uscătoare; 4 — flowmetre; 5 — sistem de alimentare toluen; 6 — preîncălzitor; 7 — reactor de cuarț; 8 — cuptor electric; 9 — răcitor; 10 — separator gaz lichid; 11 — termocuple.

În figura 2 s-a reprezentat variația parametrilor termodinamici ΔH_T^0 și ΔZ_T^0 cu temperatura. Pentru reacția de disproporționare a toluenului (tabela 2 și fig. 2), valorile căldurii de reacție (ΔH_T^0), în intervalul de temperatură 300—1000°K, arată că reacția este slab endotermă, la 300°K valoarea fiind 174 cal/mol și la 1000°K 283 cal/mol. Variația energiei libere de reacție cu temperatura (ΔZ_T^0), în intervalul de temperatură 300—1000°K, este cuprinsă între 1,2 și 3,5 kcal/mol. Din acestea rezultă că reacția este posibilă din punct de vedere termodinamic, conversia de echilibru atingînd la 700°K 44,0% mol.

DATE EXPERIMENTALE

1. Aparatura și modul de lucru

Experiențele au fost efectuate în instalația de laborator prezentată în figura 3, cu sistem de alimentare continuă, la presiune atmosferică.

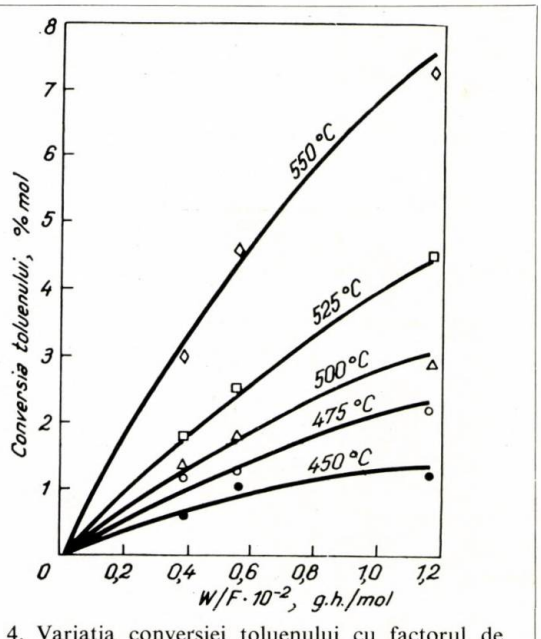


Fig. 4. Variația conversiei toluenului cu factorul de timp (W/F) la raport molar H_2/toluen = 3/1 și diferite temperaturi

Catalizatorul (25 cm³) s-a plasat într-un reactor de cuarț cu diametrul interior de 20 mm și lungimea de 800 mm, încălzit electric cu ajutorul unui cuptor cu bloc de bronz și trei rezistențe electrice, pentru reglarea temperaturii. Temperatura din zona de reacție s-a măsurat cu microtermocupluri Philips cromel-alumel.

Introducerea toluenului împreună cu diluantul (hidrogen sau azot) s-a făcut pe la partea superioară a reactorului, iar produsul de reacție lichid s-a colectat în vase răcite cu amestec de gheață și sare.

Produsul de reacție lichid a fost analizat cromatografic cu un aparat de tip Willy — Giede G.C.M.F. 18—3, dotat cu detector cu dublă ionizare în flacără și temperatură programată. Coloana cromatografică a avut diametrul interior de 4 mm și lungimea de 3 m. Umplutura a fost constituită din Celit C_{22} și bentonă, impregnat cu Squalan și dodecilftalat și Cromosorb P și bentonă impregnat cu silicon.

Toluenul utilizat a fost de tip „grad nitrare", cu o puritate de 99,99% gr.

Hidrogenul și azotul au fost de concentrație peste 99,7% vol., fiind purificate în instalație de urmele de oxigen și apă.

Catalizatorul folosit a fost de tip alumino-silicat, cu o suprafață specifică de 320 m²/g și o granulație de 1—2 mm.

2. Studiul cinetic

Inițial, experiențele s-au făcut utilizînd hidrogen ca diluant. S-a constatat că activitatea catalitică în timpul efectuării experimentărilor a rămas constantă pe o perioadă mai îndelungată. Produsul de reacție a fost colectat timp de 10 min pentru fiecare punct experimental. Rezultatele obținute în cazul folosirii hidrogenului la un raport molar H_2: toluen = 3, la temperaturi cuprinse între 450 și 550°C și viteze spațiale de 0,5—1,5 h^{-1}, respectiv factor de timp W/F $1{,}17 \cdot 10^{-2}$—$0{,}38 \cdot 10^{-2}$ g.h./mol, sînt prezentate în tabela 3 și figura 4. Din reprezentarea grafică a conversiei toluenului în funcție de factorul de timp W/F se vede că la 550°C și la o viteză spațială de 0,5 h^{-1} (W/F = $1{,}17 \cdot 10^{-2}$ g.h./mol), se atinge o conversie a toluenului de 7% mol.

Influența diluantului (hidrogenul) asupra conversiei toluenului la presiunea atmosferică, viteza spațială de 0,5 h^{-1} și temperatura de 425—475°C este prezentată în tabela 4 și figura 5. Pentru același raport molar H_2: toluen, conversia toluenului crește cu creșterea temperaturii. La aceeași temperatură, conversia toluenului scade cu creșterea raportului H_2: toluen. La un raport molar H_2 : toluen mai mare de 5: 1, conversia toluenului rămîne practic neschimbată cu creșterea temperaturii, așa cum se poate vedea din figura 5.

La studiul cinetic s-a folosit ca diluant și azotul. În condițiile utilizării azotului, conversiile toluenului au fost mai ridicate, scăderea activității catalizatorului în timp a fost mai accentuată și, prin urmare, înainte de determinarea fiecărui punct experimental a fost necesar să se facă regenerarea catalizatorului cu aer, pentru a reveni la activitatea inițială.

În tabela 5 și figura 6 se prezintă datele obținute la folosirea azotului ca diluant. Și în acest caz se

Tabela 3

INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE LUCRU ASUPRA CONVERSIEI ȘI VITEZEI DE REACȚIE A TOLUENULUI LA DIFERITE TEMPERATURI;

— raport molar H_2/toluen = 3/1
— presiune: 1 at.

Nr. crt.	Temp. °C	Viteza spațială h^{-1}	W/F. Factorul de timp, g.h/mol	Conversie toluen, % mol	r . 10^1 Viteza de reacție a toluenului moli/h . g	$r_0.10^1$ Viteza de reacție inițială a toluenului, moli/h · g
1		0,51	116,5	1,35	1,16	
2	450	1,09	55	1,05	1,91	1,67
3		1,56	38,4	0,59	1,53	
4		0,51	116,5	2,24	1,92	
5	475	1,09	55	1,26	2,29	2,67
6		1,56	38,4	1,32	3,44	
7		0,51	116,5	2,96	2,54	
8	500	1,09	55	1,68	3,05	3,34
9		1,56	38,4	1,32	3,44	
10		0,51	116,5	4,66	4,00	
11	525	1,09	55	2,52	4,58	4,42
12		1,56	38,4	1,76	4,58	
13		0,51	116,5	7,36	6,3	
14	550	1,09	55	4,62	8,38	8,32
15		1,56	38,4	2,94	7,65	

Tabela 4

INFLUENȚA HIDROGENULUI FOLOSIT CA DILUANT ASUPRA CONVERSIEI TOLUENULUI ÎN REACȚIA DE DISPROPORȚIONARE PE CATALIZATOR DE TIP ALUMINO-SILICAT:

— viteza spațială: 0,5 h^{-1};
— presiunea: 1 at.

Nr. crt.	Raport molar H_2/Toluen	Temp. °C	Compoziția produsului de reacție, % gr.		Conversie toluen, %mol	Raport molar X/B*
			Benzen	Xileni		
1		425	0,82	1,20	2,24	1,00
2	1 : 1	450	1,31	1,82	3,32	1,00
3		475	2,67	3,17	6,10	0,87
4		425	0,51	0,63	1,24	0,91
5	3 : 1	450	0,62	0,69	1,39	0,82
6		475	1,04	1,18	2,96	0,83
7		425	0,27	0,35	0,71	0,95
8	5 : 1	450	0,38	0,57	1,06	1,00
9		475	0,52	0,72	1,43	1,00
10		425	0,20	0,27	0,63	0,99
11	7 : 1	450	0,28	0,41	0,81	1,00
12		475	0,37	0,50	0,90	1,00

* X = xileni; B = benzen

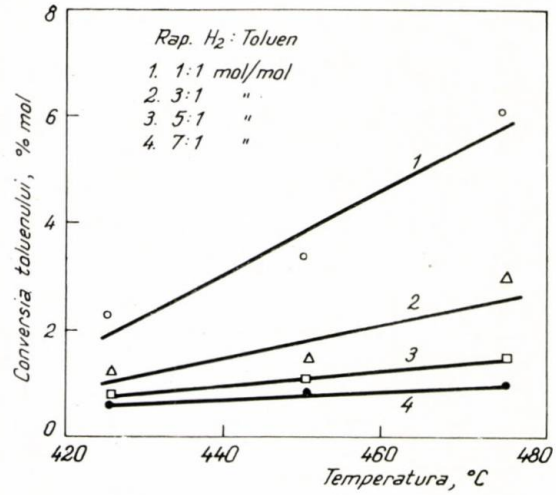


Fig. 5. Variația conversiei toluenului în funcție de temperatură pentru diferite rapoarte molare H_2: toluen și viteză spațială de 0,5 h^{-1}.

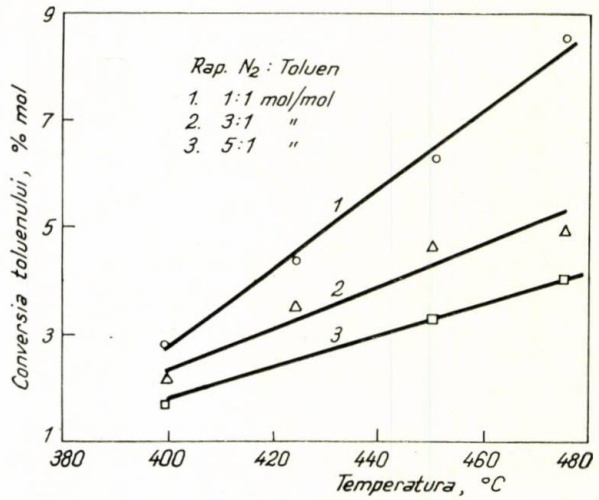


Fig. 6. Variația conversiei toluenului în funcție de temperatură pentru diferite rapoarte molare N_2: toluen și viteză spațială de 0,5 h^{-1}.

constată că conversia toluenului crește cu scăderea raportului molar H_2/toluen și cu mărirea temperaturii de reacție.

Comparînd aceste date cu acelea din tabela 4 și figura 5, care s-au obținut cu hidrogen ca diluant, se observă că variația conversiei este mai pronunțată în cazul folosirii ca diluant a azotului.

Conversii ale toluenului mai mari în cazul folosirii azotului — așa cum s-a constatat și în alte lucrări [9] — arată că acestea ar putea fi datorate reacțiilor secundare care conduc la formarea de carbon. În prezența hidrogenului, aceste reacții secundare sînt diminuate, ceea ce s-a verificat și prin determinarea cantității de cocs depus pe catalizator, care a avut valori mai mici decît la utilizarea azotului.

Studiul cinetic a cuprins calculul vitezelor de reacție a toluenului (r_T, moli/h.g.cat.), și al constantelor vitezei de reacție (k,moli/h.g.cat.), în vederea stabilirii ordinului de reacție și a energiei de activare.

Întrucît s-a lucrat la conversii mici în sistem diferențial, viteza de reacție s-a calculat prin împărțirea conversiei la factorul de timp (W/F), în care W este

Tabela 5

INFLUENȚA AZOTULUI FOLOSIT CA DILUANT ASUPRA CONVERSIEI TOLUENULUI ÎN REACȚIA DE DISPROPORȚIONARE PE CATALIZATOR DE TIP ALUMINO-SILICAT:

— viteza spațială: 0,5 h^{-1}
— presiunea: 1 at.

Nr. crt.	Raport molar H_2/Toluen	Temp., °C	Compoziția produsului de reacție, % gr.		Conversie toluen, % mol	Raport molar X/B
			Benzen	Xileni		
1	1 : 1	400	1,22	1,55	2,87	0,94
2		425	1,83	2,29	4,48	0,93
3		450	2,59	3,21	6,28	0,92
4		475	3,60	4,68	8,44	0,96
5	3 : 1	400	0,87	1,06	2,15	0,90
6		425	1,43	1,76	3,59	0,91
7		450	1,83	2,54	4,67	1,00
8		475	2,02	2,58	4,93	0,94
9	5 : 1	400	0,85	1,03	1,74	0,89
10		425	1,07	1,46	2,69	1,00
11		450	1,42	1,85	3,32	0,96
12		475	1,66	2,27	4,03	1,00

Tabela 6

DETERMINAREA ORDINULUI REACȚIEI DE DISPROPORȚIONARE A TOLUENULUI PE CATALIZATORUL DE TIP ALUMINO-SILICAT.

Nr. crt.	Presiunea parțială a toluenului, at.	Temp., °C	Factorul de timp W/F, g. h/mol.	Conversie toluen, % mol	$r_T \cdot 10^4$ viteza de reacție moli/h · g.
1	0,50	400	117,5	2,87	2,44
2		425	117,5	4,48	3,82
3		450	117,5	6,28	5,35
4		475	117,5	8,44	7,18
5	0,25	400	117,5	2,15	1,83
6		425	117,5	3,59	3,05
7		450	117,5	4,67	3,97
8		475	117,5	4,93	4,20
9	0,166	400	117,5	1,74	1,48
10		425	117,5	2,69	2,29
11		450	117,5	3,32	2,82
12		475	117,5	4,03	3,45

greutatea catalizatorului, în grame, și F debitul de toluen, în moli/h.

Pentru determinarea ordinului reacției de disproporționare a toluenului, s-a folosit, sub formă logaritmată, ecuația vitezei de reacție $r = kP_T^m$, în care P_T reprezintă presiunea parțială a toluenului și m — ordinul de reacție. Experimentările au fost efectuate cu un debit de toluen constant (W/F = 117,5 g.h/mol). Presiunea parțială a toluenului a fost variată prin introducerea de hidrogen sau azot ca diluant.

Datele obținute la determinarea ordinului reacției de disproporționare, în cazul utilizării azotului ca diluant, sînt prezentate în tabela 6.

Ordinul de reacție s-a determinat grafic, așa cum se arată în figura 7, în care s-a reprezentat logaritmul vitezei de reacție în funcție de presiunea parțială a toluenului pentru diferite temperaturi. S-a găsit că ordinul reacției de disproporționare a toluenului este 0,5.

Pentru aflarea energiei de activare, s-a reprezentat grafic logaritmul constantei de viteză (citit prin prelungirea dreptelor din fig. 7) în funcție de inversul temperaturii absolute. Din dreapta Arrhenius reprezentată în figura 8 s-a calculat energia de activare, care a avut valoarea de 13,1 kcal/mol.

De asemenea rezultatele obținute, date în tabela 5, au fost interpretate pe baza unui mecanism de tip Langmuir — Hinshelwood, pe doi centri, presupunînd că treapta determinantă de viteză este reacția de suprafață a toluenului adsorbit, așa cum reiese și din figura 9, în care s-a reprezentat variația vitezei de reacție cu presiunea parțială a toluenului pentru diferite temperaturi [10].

În acest caz, ecuația de viteză utilizată a fost:

$$r = \frac{kK_T^2 P_T^2}{(1 + K_T P_T)^2}$$

și ca formă transformată:

$$\sqrt{r}/P_T = \sqrt{kK_T^2} - K_T\sqrt{r}$$

în care:

r este viteza de reacție a toluenului, moli/h.g;
k — constanta de viteză, moli/h.g;
K_T — constanta de adsorbție a toluenului, $at.^{-1}$;
P_T — presiunea parțială a toluenului, at.

Avînd vitezele de reacție pentru diferite temperaturi și presiuni parțiale ale toluenului, s-a reprezentat grafic ecuația de viteză sub formă transformată, așa cum se vede din figura 10. Din valorile ordonatei la origine și ale pantei dreptelor, s-au calculat constantele de adsorbție a toluenului și constantele de viteză de reacție, care sînt prezentate în tabela 7.

Tabela 7

CONSTANTELE VITEZEI DE REACȚIE ȘI CONSTANTELE DE ADSORBȚIE A TOLUENULUI

Temperatura, °C	Constanta vitezei de reacție, $k \cdot 10^4$ moli/g·h.	Constanta de adsorbție a toluenului, K_T, $at.^{-1}$
400	3,24	12,1
425	6,00	9,13
450	7,83	8,20
475	10,70	7,22

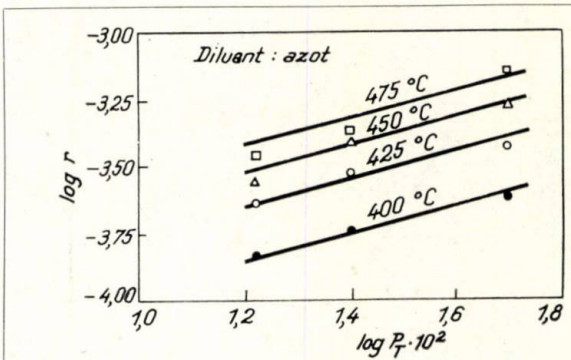


Fig. 7. Valoarea log. r în funcție de log P_T la diferite temperaturi pentru determinarea ordinului reacției de disproporționare a toluenului

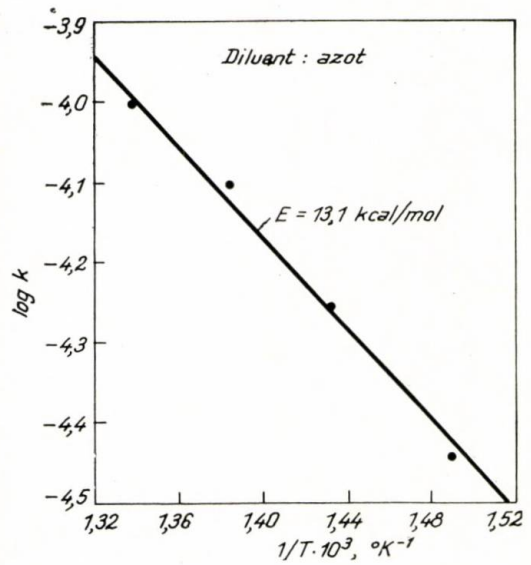


Fig. 8. Dependența constantei de viteză de temperatură

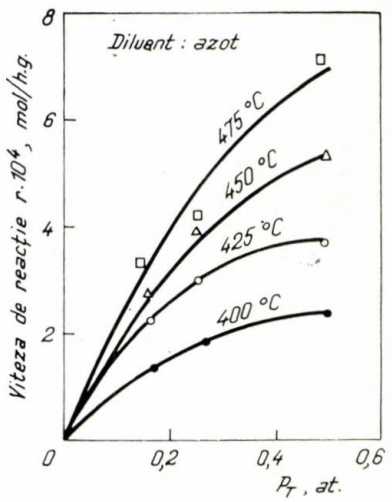


Fig. 9. Viteza de reacție în funcție de presiunea parțială a toluenului pentru diferite temperaturi

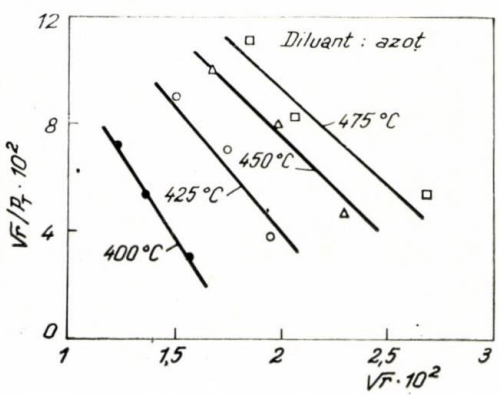


Fig. 10. Valoarea $\sqrt{r}/P_T$ în funcție de $\sqrt{r}$.

Din dependența de temperatură a constantei de viteză și a constantei de adsorbție a toluenului (fig. 11), s-au determinat energia de activare pentru reacția de disproporționare a toluenului, care a avut valoarea de 13,75 kcal/mol, și căldura de adsorbție a toluenului, respectiv de 6,6 kcal/mol. Valoarea energiei de activare de 13,75 kcal/mol, determinată pe această cale, este practic egală cu aceea determinată din dreapta Arrhenius, reprezentată în figura 8, pe baza ecuației $r_T = k\ P_T^{0,5}$.

În același mod au fost interpretate și datele obținute în cazul folosirii hidrogenului ca diluant. Astfel, rezultatele prezentate în tabela 4 au servit ca bază de calcul pentru stabilirea ordinului de reacție care s-a determinat grafic din figura 12. Din calcul a reieșit că reacția de disproporționare a toluenului, în cazul folosirii hidrogenului ca diluant, este de ordinul unu. Prin prelungirea dreptelor din figura 12, s-a determinat ordonata la origine, care reprezintă constanta vitezei de reacție. Din reprezentarea logaritmului constantei de viteză în funcție de inversul temperaturii absolute, s-a calculat energia de activare, care a avut valoarea de 19,5 kcal/mol.

Interpretarea cinetică pe baza aceluiași mecanism de reacție Langmuir — Hinshelwood a dus la rezultatele arătate în tabela 8.

Tabela 8

CONSTANTELE DE VITEZĂ DE REACȚIE ȘI CONSTANTELE DE ADSORBȚIE A TOLUENULUI.

Nr. crt.	Temperatura, °C	Constanta vitezei de reacție, k·10⁴ moli/g·h.	Constanta de adsorbție a toluenului, K_T at^{-1}
1	425	4,18	4,15
2	450	7,50	3,28
3	475	15,20	2,48

Comparînd datele obținute în cazul folosirii hidrogenului ca diluant (tabela 8), cu acelea obținute la

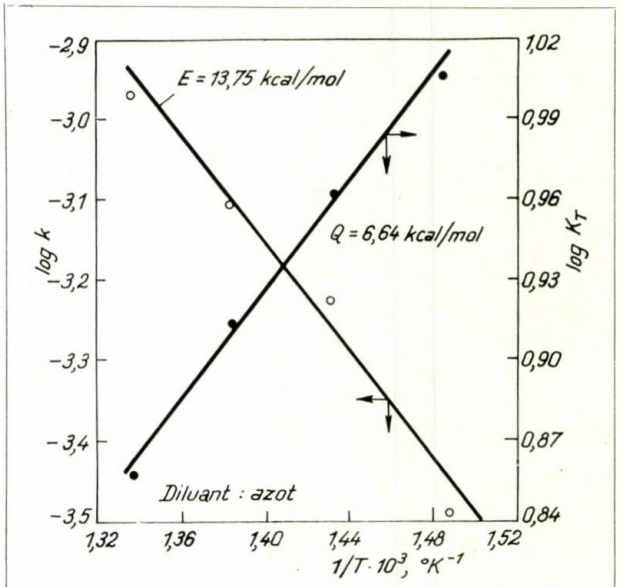


Fig. 11. Dependența constantei de viteză și a constantei de echilibru a toluenului de temperatură

utilizarea azotului (tabela 7), se constată că constanta de adsorbție a toluenului are valori mai mici la folosirea hidrogenului, iar viteza de reacție pentru temperatura de 425°C are o valoare mai scăzută, iar pentru temperatura de 475°C, o valoare mai mare, ceea ce determină o energie de activare mai mare (24 kcal/mol). Căldura de adsorbție a toluenului calculată a fost de 10,4 kcal/mol.

În cazul folosirii hidrogenului ca diluant, energia de activare a mai fost calculată și din vitezele de reacție inițială determinate din figura 4, după trasarea tangentelor la origine pentru fiecare curbă, care au fost trecute în tabela 3. Energia de activare calculată în modul descris a avut valoarea 1,9 kcal/mol.

CONCLUZII

1. Calculele termodinamice efectuate asupra reacției de disproporționare a toluenului, în intervalul de temperatură 300—1000°K, arată că conversia de echilibru atinge la 700°K 44% mol.

2. Experimentările de disproporționare a toluenului în sistem diferențial pe un catalizator de tip alumino-silicat, în prezența hidrogenului sau a azotului ca diluant, în scopul caracterizării cinetice, au permis calcularea ordinului de reacție și a energiilor de activare.

a. Ordinul reacției de disproporționare a toluenului găsit la folosirea azotului ca diluant a fost 0,5, iar la folosirea hidrogenului 1.

b. Energia de activare, în cazul folosirii azotului ca diluant, a avut valoarea de circa 13,7 kcal/mol, determinată prin metoda Langmuir-Hinshelwood și din prelungirea dreptelor pentru aflarea ordinului de reacție, iar în cazul folosirii hidrogenului ca diluant 19,5—24 kcal/mol. Rezultă că energia de activare obținută în reacția de disproporționare a toluenului cu hidrogen ca diluant este comparabilă cu aceea dată în literatură [11].

c. Valorile energiilor de activare găsite prin variantele de calcul arătate sînt destul de apropiate, atît în cazul folosirii azotului ca diluant, cît și a hidrogenului.

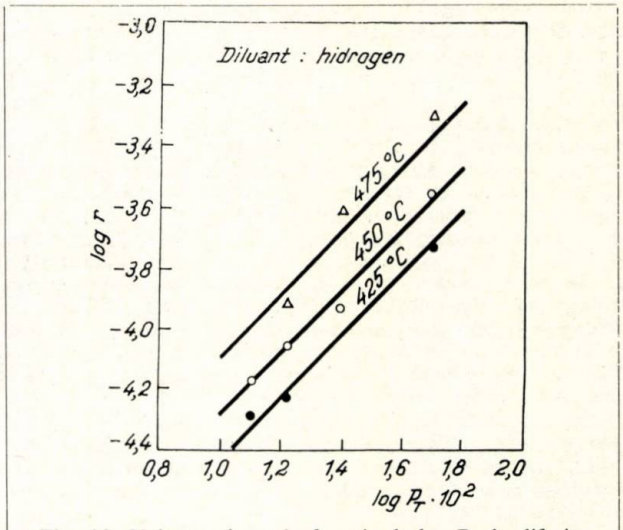


Fig. 12. Valoarea log r în funcție de log P_T la diferite temperaturi pentru determinarea ordinului reacției de disproporționare a toluenului.

d. Diferențele în rezultatele obținute la folosirea ca diluant a azotului și a hidrogenului, pot fi explicate prin accentuarea reacțiilor secundare de cracare a toluenului în absența hidrogenului, fapt care duce la cocsarea concomitentă a catalizatorului și, prin aceasta, la blocarea unei părți din centrii acizi și la modificarea activității catalitice.

Bibliografie

1. * * * Prognoza industriei chimice pe plan mondial. 1. Petrochimia C.D.I.C.P., 1971.
2. * * * Bull. Japan Petrol Inst. **13**, nr. 1, 1971.
3. Seiya Otani și colab. Japan Chemical Quarterly **4**, nr. 4, 1968 p. 16.
4. Seiya Otani, Chemical Engineering 77 (16), 1970 p. 118.
5. Verdol, J. A., Oil Gas J., 9 iunie, 1969 p. 63.
6. Nenițescu, C. D., Manualul inginerului chimist, II Ed. tehnica 1952.
7. Karapetiant, M. N., Termodinamica chimică Ed. tehnică, 1953.
8. Rossini, F. D. și colab. Selected Values of Properties of Hydrocarbons, ed. 1947.
9. Mamaru, A. și colab. Bull. Japan Petrol Inst. **7**, 1965, p. 46.
10. Etsuro Echigoya și colab., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, nr. 7, 1964 p. 1025.
11. Takao Iwamura, Bull. Japan Petrol. Inst. **13**, nr. 1, 1971 p. 116.

EXPOZIȚIA INTERNAȚIONALĂ DE GOSPODĂRIRE A APELOR DE LA JÖNKÖPING, SUEDIA, 28 AUGUST-3 SEPTEMBRIE 1972

Sub motoul „Lumea, apa și noi", participanții la consfătuire au abordat, pe grupe tematice, problemele legate de poluarea Mării Baltice și a Mării Nordului, alimentarea zonală cu apă și măsurile de protecție a marilor surse de apă, tratarea apelor reziduale și prelucrarea rezidurilor din instalațiile municipale de epurare a apelor, aparatură de măsură și supraveghere a emisiunilor din instalațiile industriale de tratare a apelor și a cursurilor de apă receptoare, gospodărire a apelor în industria de celuloză și industria de prelucrare și poluarea apelor prin deversări și emisiunea apelor de suprafață.

În lumina datelor prezentate de către țările participante cu privire la poluarea Mării Nordului și a Mării Baltice a reieșit din nou necesitatea unei cooperări internaționale pe tărîmul protecției mărilor, care să se concretizeze printr-un schimb rapid și liber de informații asupra lucrărilor de cercetare și o coordonare a acestora, elaborarea unui sistem internațional de măsură și control al poluării, încheierea unor convenții care să reglementeze folosirea substanțelor ce provoacă poluarea primară sau secundară (prin intermediul rîurilor și a curenților atmosferici) a mărilor, a unor convenții care să limiteze descărcarea deșeurilor în mare deschisă și a unor acorduri regionale cu privire la descărcarea poluanților în mări. Ca exemplu este menționată Convenția de la Oslo, ce urmează să intre în vigoare în 1973, care reglementează descărcarea compușilor toxici și persistenți (compuși organici cloruranți, siliconi, substanțe carcinogene) și a materialelor plutitoare nedegradabile (mase plastice și altele) și stipulează reglementarea eliberării permiselor de

evacuare prin organizații naționale specializate pentru substanțele care devin nocive prin acumulare, cum sînt arseniul, plumbul, cuprul, cianurile, fluorurile, pesticidele (altele decît compușii clorurați). Un aspect important a fost relevat de studiile efectuate în R.P.P., care arată că după o primă perioadă de fertilizare a Mării Baltice, ca urmare a aportului crescînd de componente nutritive (N,P), se constată apariția și extinderea unor zone de „deșert" și a unor zone lipsite de forme superioare de viață, datorită consumului oxigenului din straturile din profunzime de către cantitățile din ce în ce mai mari de organisme moarte. Creșterea vertiginoasă a consumului de apă pentru uzul casnic al industriei și agriculturii, distribuția inegală a resurselor de apă, poluarea excesivă a unora dintre ele, ca și deteriorarea continuă a calității apei brute a adus în discuție proiectele de alimentare centralizate cu apă prin transport de la surse situate la mari distanțe în cadrul aceleiași țări (Suedia, Finlanda) sau între țări (R.F.G. din Suedia, Olanda și Anglia din Norvegia) sau prin foraje de adîncime (Nordul R.F.G., Danemarca). Acest masiv transport de apă pune mari probleme nu numai sub aspectul tehnic și economic, ci sub cel hidrologic și ecologic. În acest sens se așteaptă un prim material documentar de la lucrările cu privire la circuitul natural al apei, ce va rezulta în cadrul Decadei Internaționale de Hidrologie 1965—1974, care se desfășoară sub auspiciile UNESCO cu participarea a 105 țări. Problemele legate de planificarea rațională, extinderea și exploatarea uzinelor de apă au condus la crearea Asociației Internaționale pentru alimentarea cu apă (IWSA) care se întrunește la fiecare trei ani pentru a examina atît aspectele tehnico-economice și organizatorice ale proiectelor, cît și aspectele hidrologice și de protecție a surselor de apă.

Dezvoltarea explozivă a instalațiilor de epurare a apelor reziduale municipale, fără a avea la bază o experiență îndelungată sub aspectul noilor condiții impuse de protecția mediului, a generat multiple probleme legate de alegerea tehnologiei și utilajelor de dimensionarea instalațiilor și exploatarea lor (dozarea reactivilor, variația sau depășirea debitelor proiectate, întreținere etc.). Dintre procedeele chimice de precipitare directă primară, secundară, precipitarea simultană și precipitarea finală, ultimul folosit pe scara cea mai largă, cu toate că în ultima vreme a început să se manifeste un interes din ce în ce mai mare față de metoda de precipitare simultană cu faza de aerare. Instalațiile de tratare chimică conduc la rezultate bune (conținut rezidual de fosfor — 0,1 ÷ 0,4 mg/h, suspensii solide —10—20 mg/l în cazul precipitării cu sulfat de aluminiu) și prezintă avantajul unei reveniri mai ușoare la parametrii normali după o dereglare a procesului tehnologic decît instalațiile de epurare biologică. Unul din factorii subestimați în proiectarea instalațiilor a fost cantitatea de nămol rezultat. Studiile efectuate asupra instalațiilor puse în funcțiune au arătat că această cantitate este de 1,0 l/ ep./zi. la nămolul primar, 1,8 l/ep/zi la precipitatul biologic, 1,7 l/ep/zi la precipitatul de aluminiu și 8 l/ep/zi la precipitatul de calciu. Dintre metodele de denitrificare biologică singura care poate fi considerată că a ajuns la maturitate industrială este cea de denitrificare în suspensie, în două trepte, folosind o sursă exterioară de carbon (metanol și energie). Metodele combinate, care folosesc drept sursă de carbon o parte din rezidiile brute, și cele de percolare cu gaz metan drept sursă de carbon mai necesită cercetări și verificări la scară industrială. Un aspect căruia i se acordă o atenție deosebită este găsirea unei metode eficace și economice de tratare finală a apelor care să permită recircularea lor, folosind, de exemplu, osmoză reversibilă, tratarea cu cărbune activ, schimbul de ioni sau distilarea. Cantitățile mari de nămoluri primare și mixte rezultate din instalațiile de tratare a apelor uzate au generat o vastă activitate de cercetare cu privire la prelucrarea lor în vederea refolosirii ca îngrășămînt sau a depozitării lor. Rezultate bune s-au obținut în sterilizarea rezidiilor prin compostarea cu fungus de la fabricile de antibiotice, iradierea cu raze X, uscare în suspensie sau pasteurizare cu abur injectat prin duze turbionare speciale. Acolo unde apar suspiciuni în privința agenților patogeni se obțin rezultate bune prin incinerare, de exemplu în cuptoare cu strat fluidizat, încălzite cu combustibil lichid. Prezența biocidelor (clorderivați) impune folosirea unor cuptoare speciale de combustie în două trepte cu o temperatură în a doua treaptă de 1200°C. Comportarea metalelor grele în procesele de combustie implică o nouă extindere a studiilor. În afara problemelor tehnologice, prelucrarea reziduurilor solide pune mari probleme de investiții și exploatare nerezolvate pînă în prezent. Industria de celuloză și hîrtie a înregistrat în ultimii ani o îmbunătățire sensibilă în prelucrarea soluțiilor reziduale pe cale chimică sau biologică, fiind deosebit de interesant procedeul francez de purificare cu sulfat de aluminiu în circuit închis care asigură epurarea efluenților la nivelul prevederilor. Se întrevăd și soluții fezabile pentru dezodorizarea leșiilor de la instalațiile de sulfat — celuloză. În ceea ce privește rezidiile din industria de prelucrare, Suedia a inițiat, prin organizarea societății specializate RECI, o valoroasă acțiune de colectare și recirculare a deșeurilor din industria chimică cumsînt uleiurile uzate, reziduurile de ulei, solvenții uzați, mase plastice, clorderivații aromatici, compușii organometalici, acizii și sărurile anorganice. În primele șase luni de activitate au fost colectate circa 28 000 t deșeuri de natură chimică, dintre care au fost valorificate circa 26 000 t, denocivizate 500 t, iar restul fiind stocat în vederea prelucrării ulterioare. Atrage atenția procedeul francez Elf — Heurtey de combustie în emulsie a soluțiilor și nămolurilor reziduale din industria de prelucrare (uleiuri uzate, solvenți, gudroane, băi de decapare, nămoluri de la băile de colorare, rezidii de distilare, ape reziduale din industria explozivilor și de la instalațiile schimbătoare de ioni etc.), care permite simultan și o reducere a emisiunilor nocive prin gazele reziduale (NO, SO_3, suspensii solide, negru de fum). Pretutindeni unde se pune problema separării a două lichide nemiscibile de densitate diferită (ape reziduale din industria chimică, petrochimică, petrolieră sau alimentară) se preconizează folosirea instalației franceze cu sistem turbionar (Vortex) realizată inițial pentru combaterea mareelor negre. Studiile efectuate în ultimii ani au demonstrat gradul mare de poluare al apelor meteorice și pericolul pe care îl prezintă deversarea apelor de suprafață și cele din instalațiile de tratare în cazul unor ploi și furtuni intense sau topirii zăpezilor.

Acestea impun pe de o parte măsuri speciale care să permită tratarea lor, alegerea corectă a bazinului receptor, cît și studii intense în vederea elaborării unui model matematic cît mai apropiat de realitate, în vederea calculului instalațiilor de canalizare și tratare.

Gospodărirea judicioasă a apelor pune cu acuitate problema unei aparaturi de măsură și control adecvate atît pentru reglarea funcționării optime a instalațiilor de tratare, cît și pentru supravegherea continuă a apelor receptoare. Se remarcă o activitate intensă în domeniul realizării aparaturii de măsurare și înregistrare continuă a debitelor (pentru sisteme deschise și închise) a aparaturii de luare și mediere și analiză automată a probelor ca și a celei de dozare automată proporțională a reactivilor. Se așteaptă o rezolvare ideală a problemelor prin dezvoltarea sistemelor de supraveghere cu electrozi ioni selectivi, a căror fabricare pe scară largă se prevede în următorii cîțiva ani, sau a sistemelor cu așanumiții electrozi cu reacție enzimatică sau antibiotică, care deocamdată se află în primele faze de cercetare. Pentru controlul poluării apelor receptoare au fost dezvoltate tehnici bazate pe folosirea izotopilor care permit măsurarea debitelor în timp, a curenților, a dispersării și diluării poluanților și a reaerării cursurilor recipiente. Se remarcă eforturile depuse în elaborarea unor modele fizice și matematice pentru descrierea proceselor de poluare a rîurilor și mărilor.

Editate în volum, comunicările prezentate la Consfătuire, constituie un prețios material documentar pentru toți cei antrenați în problema protecției și gospodării apelor.

■ ■ ■

I. Muja, F. Obogeanu, P. Militaru-Chiţu şi Gh. Andreescu

ALCHILAREA HIDROCARBURILOR METILAROMATICE CU ACETILENĂ

I. Studiu termodinamic

Reacţia hidrocarburilor metilaromatice (toluen, *o*-xilen) cu acetilenă ar putea conduce la monomeri vinilici:

$$CH_3C_6H_5 + C_2H_2 \rightarrow CH_3{-}C_6H_4CH = CH_2 \qquad (I)$$

şi la 1,1-diariletani:

$$2CH_3C_6H_5 + C_2H_2 \rightarrow (CH_3C_6H_4)_2{-}CH{-}CH_3 \qquad (II)$$

Viniltoluenul, monomer frecvent folosit la obţinerea de materiale plastice, este obţinut industrial prin dehidrogenarea etiltoluenului.

Cercetările recente au condus la constatarea că numai din *o*-viniltoluen se obţin polimeri cu caracteristici superioare [1]. Conţinutul în *o*-viniltoluen al amestecului de reacţie rezultat din dehidrogenarea etiltoluenului este de maximum 2—3%, formarea acestui izomer fiind limitată de reacţia de ciclizare a *o*-etiltoluenului. Din această cauză, în ultimul timp au fost abordate şi alte metode de sinteză a viniltoluenului, care să permită realizarea unor selectivităţi superioare în izomerul orto.

Din reacţia paralelă (II) pot rezulta ditoliletan şi dixililetan, intermediari ce ar putea fi interesanţi în sinteza unor compuşi organici, ca: acizi benzofenonpolicarboxilici, fenoli, cetone etc.

De exemplu, prin oxidarea *o*-dixililetanului cu HNO_3 diluat rezultă acidul benzofenontetracarboxilic [2], monomer valoros în obţinerea de polimeri termostabili [3].

Am considerat ca fiind utilă determinarea prin calcule termodinamice a condiţiilor optime pentru desfăşurarea acestor reacţii.

Studiul termodinamic pentru acest proces constă în calcularea echilibrului pentru fiecare reacţie (I) şi (II) şi în evidenţierea influenţei temperaturii, a presiunii şi a raportului molar al reactanţilor asupra numărului de moli x formaţi la echilibru. În scopul de a găsi acei factori ce ar putea diferenţia din punct de vedere termodinamic mersul celor două reacţii, s-a considerat necesară calcularea echilibrului termodinamic al sistemului constituit din reacţiile paralele (I) — (II).

Metoda folosită la estimarea echilibrului chimic al acestor reacţii se bazează pe tehnica contribuţiilor de grup pentru călduri specifice.

Estimarea constantelor de echilibru

Rihani [4] a calculat contribuţiile la C_p^0 ale constantelor a, b, c şi d pentru fragmentele structurale parafinice, olefinice, acetilenice şi aromatice. Calculul căldurii specifice a structurii de grup se realizează cu relaţia (1):

$$C_{p_g}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \qquad (1)$$

căldura specifică a moleculei complexe rezultînd din însumarea acestor contribuţii:

$$C_{p_{\text{compus}}}^0 = \Sigma a + \Sigma bT + \Sigma cT^2 + \Sigma dT^3 \qquad (2)$$

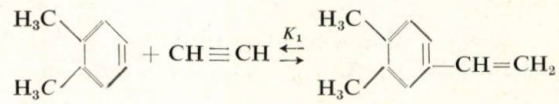
Cunoscînd valorile C_p calculate cu relaţia (2) pentru fiecare participant la procesul chimic:

$$mM + nN + \ldots = rR + sS + \ldots$$

se poate calcula variaţia căldurii specifice a acestei reacţii cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta C_{pr} = [rC_{pR} + sC_{pS} + \ldots] - [mC_{pM} + nC_{pN} + \ldots] \qquad (3)$$

Este mai comod să se calculeze direct ΔC_{pr}^0 fără a se apela la ecuaţiile polinomiale pentru fiecare participant la reacţie. Astfel, considerînd reacţiile (I) şi (II), conform principiului aditivităţii incrementilor de grup, se poate scrie:



$$\Delta C_{pr\,I} = C_{p-CH=CH_2} + 2C_{pCH_3} + 3C_{pHC\nearrow\searrow} + 3C_{p-C\nearrow\searrow} - 2C_{pCH\equiv} - 2C_{p-CH_3} - 4C_{pHC\nearrow\searrow} = C_{p-HC=CH_2} + C_{p-C\nearrow\searrow} - 2C_{pHC\equiv} - 2C_{pCH\nearrow\searrow} \qquad (4)$$

$$\Delta C_{pr\,II} = C_{p-CH_3} + C_{p\,HC\swarrow} + 2C_{p-C\nearrow\searrow} - 2C_{pHC\equiv} - 2C_{pHC\nearrow\searrow} \qquad (5)$$

Introducînd în ecuaţiile [4] şi [5] valorile contribuţiilor a, b, c şi d pentru fragmentele structurale scrise şi conform cu relaţia [1], se obţine ecuaţia polinomială pentru ΔC_{pr}^0:

$$\Delta C_{pr}^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta CT^2 + \Delta dT^3 \qquad (6)$$

Constanta de echilibru a unei reacţii chimice poate fi calculată cu relaţia:

$$\ln Kp = -\frac{\Delta Gr}{RT} \qquad (7)$$

Derivarea în raport cu T a relaţiei (7) va conduce la:

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{R}\left[\frac{\Delta G_r^0}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G_r^0}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (8)$$

Substituind termenul $\left(\frac{\partial G_r^0}{\partial T}\right)_p$ din ecuația (8) cu relația (9):

$$\left(\frac{\partial G_r^0}{\partial T}\right)_p = -\Delta S^0 = \frac{\Delta G_r^0 - \Delta H^0}{T} \quad (9)$$

ce redă sub o altă formă legea a II-a a termodinamicii, rezultă ecuația lui van't Hoff:

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (10)$$

Din integrarea relației (6), conform cu legea lui Kirchoff, va rezulta ecuația polinominală pentru ΔH_T^0:

$$\Delta H_T = \int_0^T \Delta Cp_r\, dT = C_0 + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3 + \frac{1}{4}\Delta d T^4 \quad (11)$$

Dependența de temperatură a constantelor de echilibru pentru reacțiile (I) și (II) va rezulta din integrarea ecuației (10), în care ΔH_T este înlocuit prin polinomul (11):

$$\int_0^T d\ln K_p = \int_0^T \left[\frac{C_0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{1}{2}\frac{\Delta b}{R} + \frac{1}{3}\frac{\Delta c T}{R} + \frac{1}{4}\frac{\Delta d T^2}{R}\right] dT$$

$$\ln K_p = \frac{C_0}{RT} + \frac{\Delta a \ln T}{R} + \frac{1}{2}\frac{\Delta b T}{R} + \frac{1}{6}\frac{\Delta c T^2}{R} + \frac{1}{12}\frac{\Delta d T^3}{R} + I_0 \quad (12)$$

Valorile constantelor de integrare C_0 și I_0 au fost calculate prin rezolvarea ecuațiilor (11) și (12) la $T = 300°K$, luîndu-se pentru ΔH_{300}^0 și $\ln K_{p300}$ valorile estimate prin metoda V e r m a [5] și C i o l a. [6]

În tabela 1 sînt prezentate contribuțiile Δa, Δb, Δc, și Δd la ΔC_{p_r}, ΔH_{300}, log. K_{p300} și valorile constantelor de integrare C_0 și I_0 pentru cele două reacții.

Valorile log K_p ale reacțiilor (I) și (II) rezultate din rezolvarea ecuației (12) pentru $T = 300$, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200°K sînt prezentate în tabela 2. Pentru comparare, sînt prezentate și valorile log. K_p calculate cu relația (7); ΔG_r^0 fiind estimat prin metoda V a n K r e v e l e n [7].

Valorile mari ale constantelor de echilibru scot în evidență caracterul ireversibil al reacțiilor (I) și (II) în intervalul 300—800°K. Din datele prezentate de tabela 1 rezultă micșorarea constantelor de echilibru la creșterea temperaturii de la 300 la 1200°K, fenomen ce este caracteristic reacțiilor exotermice.

Calculul numărului de moli x formați la echilibru Influența temperaturii, a presiunii și a raportului molar al reactanților asupra echilibrului.

Dacă se notează cu x numărul de moli de viniltoluen și ditoliletan formați la echilibru din reacțiile (I) și (II) și cu m nr. de moli de toluen introduși atunci din ecuațiile stoichiometrice se poate calcula:

$$K_{pI,II} = f(x) \quad (13)$$

Termenul $f(x)$ pentru cele două reacții se deduce astfel:

$$\underset{(m-x)}{CH_3C_6H_5} + \underset{(1-x)}{C_2H_2} \overset{KpI}{\rightleftharpoons} \underset{x}{CH_3C_6H_4 \cdot CH = CH_2}$$

$$N = m - x + 1 - x + x = m + 1 - x$$

$$K_{pI} = \frac{P_v \cdot t}{P_t \cdot P_{ac}} = \frac{\dfrac{x}{m+1-x} \cdot P}{\dfrac{m-x}{m+1-x} \cdot P \dfrac{1-x}{m+1-x} P} = \frac{x(m+1-x)}{(m-x)(1-x)P} \quad (14)$$

Tabela 1

CONTRIBUȚIILE Δa, Δb, Δc ȘI Δd, ΔH_{300}^0, log K_{p300} ȘI CONSTANTELE DE INTEGRARE C_0 ȘI, I_0 PENTRU REACȚIILE I ȘI II

Reacția	Δa	Δb	Δc	Δd	ΔH_{300} Kcal/mol	C_0	log. K_{300}	I_0
I	—5,3424	$1{,}0248.10^{-2}$	$0{,}0374.10^{-4}$	$0{,}000072.10^{-6}$	—36,48	—35,1	19,94	0,617
II	—8,465	$2{,}727\ .10^{-2}$	$0{,}196\ .10^{-4}$	$0{,}004766.10^{-6}$	—60,32	—58,85	28,87	—4,05

Tabela 2

DEPENDENTA DE TEMPERATURĂ A LOGARITMULUI CONSTANTELOR REACȚIILOR I ȘI II.

Reacția	Relația de calcul	log · K_p									
		300°K	400° K	500°K	600°K	700°K	800°K	900°K	1000°K	1100°K	1200°K
I	12	19,9	13,3	9,05	6,61	4,68	2,27	2,20	1,25	0,52	—0,035
	7	20,5	12,7	8,84	6,44	4,44	—	—	—	—	—
II	12	28,8	17,8	11,4	7,07	4,05	1,61	0,027	—1,7	—	—
	7	28,6	17,35	10,6	6,07	3,06	—	—	—	—	—

Rezolvarea ecuației (14) în raport cu x conduce la relația de calcul:

$$x = \frac{m+1}{2} - \sqrt{\left(\frac{m+1}{2}\right)^2 - \frac{mPK_{pI}}{PK_{pI}+1}} \qquad (15)$$

$$\underset{m-2x}{2CH_3C_6H_5} + \underset{1-x}{C_2H_2} \overset{K_{pII}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{(CH_3C_6H_4)_2CHCH_3}$$

$$N = m - 2x + 1 - x + x = m + 1 - 2x$$

$$K_{p_{II}} = \frac{P_{d\cdot t\cdot c}}{P_t^2 \cdot P_{ac}} = \frac{\dfrac{x}{m+1-2x}P}{\left(\dfrac{m-2x}{m+1-2x}\right)^2 P^2 \dfrac{1-x}{m+1-2x}\cdot P} =$$

$$= \frac{x(m+1-2x)^2}{(m-2x)^2(1-x)P^2} \qquad (16)$$

Variația cu temperatura a numărului de moli (x) de viniltoluen și ditoliletan formați la echilibru este redată de figura 1 ($P = 1, m = 2$).

Se constată că pînă la 950°K reacția (I) este ireversibilă, randamentul în viniltoluen fiind de 100%, în timp ce reacția (II) decurge cu randamentul de 100% în ditoliletan pînă la temperatura de 850°K. Creșterea temperaturii peste aceste limite are ca rezultat scăderea lui x. Astfel, la $T = 1100$°K din reacția (II) nu se mai formează ditoliletan ($x = 0$), spre deosebire de reacția (I) din care rezultă la această temperatură 0,6 moli viniltoluen.

În figurile 2 și 3 se prezintă influența presiunii asupra variației cu temperatura a numărului de moli de viniltoluen și ditoliletan formați la echilibru.

Din aceste reprezentări rezultă efectul favorabil pe care îl exercită creșterea presiunii asupra randamentelor celor două reacții. De exemplu, pentru $T = 1100$°K, creșterea presiunii de la 1 la 100 atm are ca rezultat creșterea numărului de moli de viniltoluen formați, de la 0,6 la 0,99.

În tabela 3 se prezintă influența cantității de toluen (m) asupra numărului de moli formați la echilibru. Se observă că excesul de toluen este mai favorabil formării ditoliletanului. Astfel, la 1000°K, creșterea lui m de la 2 la 10 are ca efect creșterea lui x de la 0,97 la 0,98 moli pentru reacția (I) și respectiv de la 0,57 la 0,83 moli pentru reacția (II).

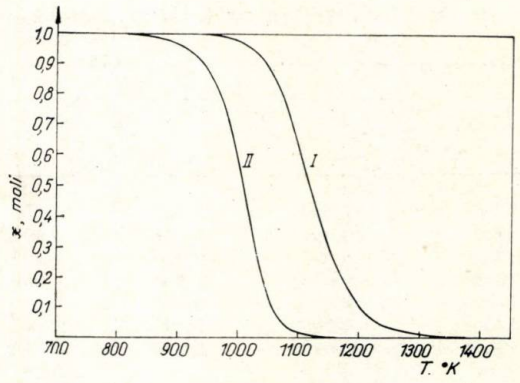


Fig. 1. Variația cu temperatura a numărului de moli (x), formați la echilibru din reacțiile I, II [$m = r$, $P = 1$]

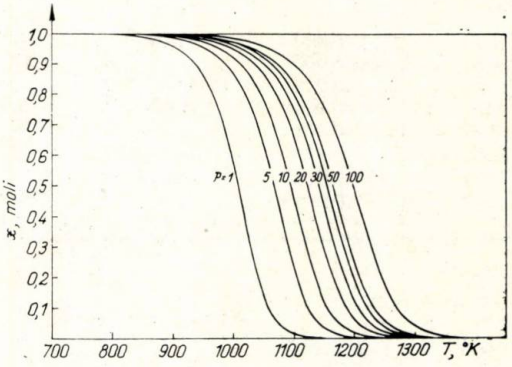


Fig. 2. Influența presiunii asupra variației cu temperatura a numărului de moli (x) formați la echilibru (I) [$m = 2$]

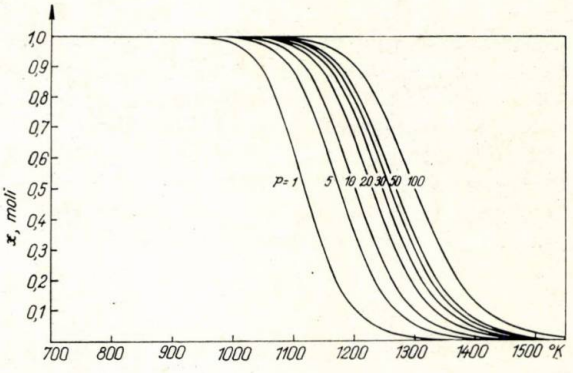


Fig. 3. Influența presiunii asupra variației numărului de moli (x) formați la echilibru, cu temperatura (II) [$m = 2$]

Calculul echilibrului sistemului de reacții paralele (I) + (II)

Calculul echilibrului pentru fiecare reacție (I) și (II) nu ne prezintă o aproximare cantitativă a compoziției amestecului de reacție în viniltoluen și ditoliletan, ca urmare a formării concomitente a acestora.

Dacă se notează cu x numărul de moli de viniltoluen și cu y numărul de moli de ditoliletan rezultați la echilibru, atunci calculul echilibrului acestui sistem de reacții paralele se realizează după cum urmează:

$$\text{I} \quad \underset{(m-2x-y)}{CH_3C_6H_5} + \underset{(1-x-y)}{C_2H_2} \overset{K_{pI}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{CH_3C_6H_4}\cdot CH = CH_2$$

$$\text{II} \quad \underset{(m-2x-y)}{2CH_3C_6H_5} + \underset{(1-x-y)}{C_2H_2} \overset{K_{pII}}{\rightleftharpoons} \underset{y}{(CH_3C_6H_4)_2CHCH_3}$$

$$N = m - 2x - y + 1 - x - y + x + y = m + 1 - 2x - y$$

$$K_{p_I} = \frac{\dfrac{x}{m+1-2x-y}\cdot P}{\dfrac{m-2x-y}{m+1-2x-y}P\dfrac{1-x-y}{m+1-2x-y}} = \frac{}{P}$$

$$= \frac{x(m+1-2x-y)}{(m-2x-y)(1-x-y)P} \qquad (17a)$$

Tabela 3

INFLUENȚA CANTITĂȚII DE TOLUEN (M) ASUPRA VARIAȚIEI CU TEMPERATURA A NUMĂRULUI DE MOLI REZULTAȚI DIN REACȚIILE (I) ȘI (II), LA ECHILIBRU.

T°K	$m = 2$		$m = 3$		$m = 4$		$m = 5$	
	x		x		x		x	
	I	II	I	II	I	II	I	II
700	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
800	0,999	0,997	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
900	0,999	0,960	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
1000	0,974	0,571	0,980	0,702	0,982	0,760	0,984	0,789
1100	0,612	0,013	0,655	0,016	0,676	0,018	0,688	0,020
1200	0,1000	0,0001	0,112	0,0002	0,119	0,0002	0,124	0,002
1300	0,010	0,000	0,012	0,000	0,013	0,000	0,014	0,000
1400	0,0015	—	0,001	—	0,0018	—	0,0019	—
	$m = 6$		$m = 7$		$m = 8$		$m = 10$	
	x		x		x		x	
	I	II	I	II	I	II	I	II
700	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
800	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
900	0,999	0,999	9,000	9,000	0,999	0,999	0,999	0,999
1000	0,984	0,805	0,984	0,816	0,985	0,823	0,985	0,833
1100	0,701	0,021	0,701	0,022	0,705	0,023	0,710	0,024
1200	0,129	0,0002	0,129	0,0002	0,131	0,0002	0,134	0,0002
1300	0,014	0,0000	0,143	0,0000	0,145	0,0000	0,148	0,0000
1400	0,0019	—	0,0019	—	0,002	—	0,002	—

$$K_{p_{II}} = \frac{\dfrac{y}{m+1-2x-y} \cdot P}{\left(\dfrac{m-2x-y}{m+1-2x-y}\right)^2 \cdot P^2 \dfrac{1-x-y}{m+1-2x-y} P} = \frac{y(m+1-2x-y)^2}{(m-2x-y)^2\,(1-x-y)P^2} \qquad (17b)$$

Introducînd valorile lui K_{pI} și K_{pII} la diferite temperaturi în sistemul algebric (17), se obține conținutul în viniltoluen și ditoliletan al amestecului de reacție, prin rezolvarea sistemului în raport cu x și y. Această operație a fost efectuată cu un calculator Hawlett-Packard prin metoda aproximărilor succesive.

În figura 4 se reprezintă variația cu temperatura a numărului de moli de viniltoluen (x) și ditoliletan (y) formați în comun, din sistemul de reacții paralele (I) + (II). Urmărind evoluția curbelor ce redau această variație, se constată că în intervalul 300—650°K din reacția toluenului cu acetilenă se formează numai ditoliletan. Creșterea temperaturii peste 650°K, are ca rezultat scăderea concentrației de ditoliletan, în timp ce concentrația viniltoluenului crește. De exemplu, la 850°K, amestecul de reacție este constituit din 0,45 moli x și 0,55 moli y, iar la 1100°K $y = 0$ și $x = 0{,}6$. Concentrația maximă în viniltoluen (0,94 moli) rezultă la 1000°K și devine foarte aproape de zero la 1300°K.

Influența pe care o exercită presiunea asupra variației cu temperatura a compoziției amestecului de reacție este redată în figura 5. Din această reprezentare rezultă că mărirea presiunii este favorabilă

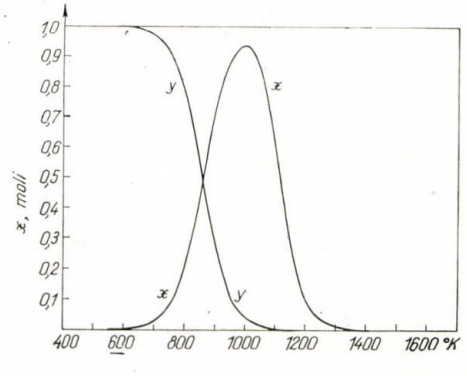


Fig. 4. Variația cu temperatura a numărului de moli de ditolil metan (y) și viniltoluen (x) formați în comun la echilibrul din reacțiile I + II [$m = 2$, $P = 1$].

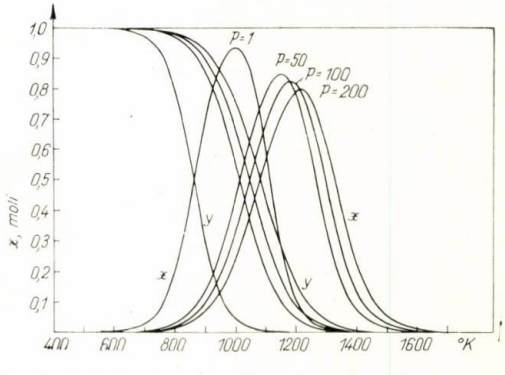


Fig. 5. Influența presiunii asupra variației cu temperatura a numărului de moli (x, y) formați în comun la echilibru, din reacțiile I + II [$m = 2$]

numai formării ditoliletanului. Contrar aşteptărilor, concentraţia viniltoluenului scade cu creşterea presiunii. Astfel, valoarea lui x scade pentru $T = 1000$ K de la 0,94 la 0,45 moli atunci cînd presiunea creşte de la o atm. la 100 atm.

Această evoluţie a lui x cu P este caracteristică reacţiilor ce decurg cu mărirea volumului.

Dacă viniltoluenul s-ar forma din reacţia (I) atunci ar fi fost normal ca efectul presiunii să fie asemănător cu cel constatat la studierea separată a echilibrului reacţiei (I).

În consecinţă, viniltoluenul rezultă din descompunerea ditoliletanului la temperaturi ridicate. Astfel se explică eşecul numeroaselor tentative de a sintetiza direct viniltoluen din toluen şi acetilenă la temperaturi joase.

Din reacţia de alchilare a toluenului şi *o*-xilenului cu acetilenă la temperaturi sub 20°C, în prezenţa sistemului catalitic H_2SO_4—$HgSO_4$, au rezultat ditoliletan şi, respectiv, dixiletan.

Concluzii

— S-a stabilit o metodă de calcul termodinamic pentru procesul de alchilare a hidrocarburilor metilaromatice cu acetilenă, bazată pe tehnica contribuţiilor de grup la C_p^0.

— Alegerea temperaturii optime pentru acest proces este condiţionată de echilibrul chimic al sistemului de reacţii paralele din care rezultă ditoliletan şi viniltoluen. Din acest punct de vedere este necesar a se realiza procesul în două trepte de reacţie.

— Conducerea reacţiei la temperaturi joase (300°K) permite realizarea unor randamente şi selectivităţi de 100% în ditoliletan. În aceste condiţii de temperatură, din reacţie nu rezultă viniltoluen.

— Viniltoluenul se formează din reacţia de descompunere a ditoliletanului la temperaturi ridicate (950—1050°K).

Notaţii

C_p^0 — căldura specifică molară la presiune constantă, cal/mol. K.
T — temperatura, K.
ΔG_T^0 — energia liberă Gibbs a reacţiei, cal/mol.
ΔH_T^0 — căldura de reacţie, cal/mol
R — constanta gazelor.
K_p — constanta de echilibru la presiune constantă.

Bibliografie

1. Teleghin, V. S. Him. prom. vol. **8**, 1963, p. 567, HTTM, 5, 1967, p. 19.
2. Sulf. Research Dev. Co.; Brevet britanic, 1167825, 1969.
3. Zugrăvescu, I. Polimeri heterociclici, Ed. Acad. R.S.R. Bucureşti, 1971.
4. Rihani, D. N. şi Doraiswamy, L. K. Ing. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, nr. 1, 1965, p. 17—21.
5. Verma, K. şi Doraiswamy L. K., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, nr. 4, 1965, p. 389.
6. Ciola, R. Ind. Eng. Chem., **49**, 1957, p. 1789
7. Van Krevelen, Chem. Eng. Sci., **1**, 1951, p. 66.

LEIPZIG — TÎRGUL DE TOAMNĂ, 1973

La Tîrgul de toamnă de la Leipzig care va avea loc între 2 şi 9 septembrie 1973, aproximativ 6 000 de expozanţi din peste 50 de ţări, vor prezenta pe o suprafaţă de circa 270 000 m² produse de înaltă tehnicitate, specializate în opt ramuri tehnice şi 23 de sectoare ale industriei bunurilor de consum.

În cadrul sectorului „Instalaţii chimice", se va acorda o atenţie deosebită grupei specializate „Maşini de prelucrat materiale plastice". O pondere remarcabilă o vor reprezenta domeniile: **„Bunuri de larg consum"**; **„Industria în slujba timpului liber"** şi **„Articolele de sport"**. R. D. Germană va prezenta în incinta Tîrgului standul **EXPOVITA** şi standul **INTERSCOLA** (materiale didactice, echipamente şi mobilă pentru învăţămîntul educativ).

„Chimia" şi Instalaţiile chimice" cuprinde oferta a 26 de ţări. Acest sector, inclusiv acela al „maşinilor de prelucrare a materialelor plastice" deţine o suprafaţă de expunere de circa 31 000 m². În domeniul chimiei vor fi prezenţi expozanţi din 21 de ţări care vor expune pe o suprafaţă de 18 000 m², iar în pavilioanele rezervate instalaţiilor chimice vor putea fi văzute instalaţiile chimice din 17 ţări. Expun aici firmele „Techmaschexdport", „Maşiniexport" şi „Neftochimpromexport" din U.R.S.S., combinate şi întreprinderi din R. D. Germană, reunite în sectorul „VVB Chemieanlagen", „Technoexport" din Cehoslovacia, „Chemokonyplex" — Budapesta (Ungaria), „Sybetra" — Belgia, „Alpine AG", R. F. Germania, „Niro Atomizor" — Danemarca, „Creusot — Loire" — Franţa, ENI — Italia, „Mitsubishi" — Japonia, „Dürr" — Austria, „Chemap" — Elveţia.

Pentru a doua oară apar în expoziţii produse ale grupei speciale „Maşini de prelucrat materiale plastice". Vor fi oferite noi tipuri de maşini şi metode moderne de prelucrare. Expozanţi din 12 ţări vor prezenta în halele 4 şi 5 ale acestui pavilion pe o suprafaţă de 5 000 m², automate de turnare prin injecţie, maşini de extrudere, automate pentru materii spongioase, maşini cu malaxoare şi cilindri, calandre, unelte şi tipare pentru prelucrarea materiilor plastice şi elastice.

Unităţi constructoare de maşini, cu renume mondial şi întreprinderi de comerţ exterior din R.D.G., U.R.S.S., Polonia, R.S.C., Ungaria, R. F. Germania, Anglia, Italia, Japonia, Austria, Elveţia şi Berlinul de Vest şi-au anunţat cu mult timp înainte, participarea la Tîrg. Vor fi organizate conferinţe expuse de experţi prezenţi la Leipzig care vor trata teme legate de construcţia de maşini şi metode noi de producţie. Va funcţiona în cadrul Tîrgului un centru de informaţii şi de contacte în cadrul căruia se va organiza şi o expoziţie internaţională de mostre de produse din materiale plastice.

Hala nr. 20 va fi destinată poligrafiei. Aici se vor prezenta maşini poligrafice din 11 ţări. R. D. Germană va expune o nouă maşină din seria „Planeta Variant" pentru tipărit la Offset tip P 26 şi maşina de tăiat tip „Seypa-168".

Tehnica medicală pe plan internaţional. Din domeniul tehnicii medicale şi de laborator vor fi expuse produse din 16 ţări. Cel mai mare expozant va fi Intreprinderea „VEB — Kombinat Medizin und Labortechnik" din Leipzig. **La pavilionul „Dresda" va fi prezentat sectorul „Chimia uşoară".** Intreprinderile „Cieh" — Polonia, „Chemapol" R.S.C., „Medimpex" şi „Chemolimpex" — Ungaria, „Pharmachim" — Bulgaria, KRKA şi „Pliva" — Iugoslavia, „Oulu-Oy" şi „Fermion Oy" — Finlanda etc. vor oferi la export produse farmaceutice, cosmetice şi obiecte din materiale plastice. R. D. Germană va expune aici produse pe o suprafaţă de 2000 m² din grupele cosmetice, aerosoli, detergenţi, mijloace de întreţinere a autoturismelor, ceruri, produse de aprindere, benzi de lipit şi substanţe de bază.

Participarea României la Tîrg. În hala 2 din cadrul Tîrgului Tehnic, ţara noastră va expune produse de bază ale industriei chimice pe o suprafaţă de 100 m².

Firmele exportatoare ale industriei chimice din România care vor participa, vor fi: „Chimimport" care va prezenta la ofertă sodă caustică, sodă calcinată şi P.V.C.; „Azoexport" care va expune îngrăşăminte chimice; IMECO, va oferi medicamente, coloranţi şi cosmetice; „Danubiana" va etala anvelope şi articole tehnice din PVC şi polietilenă; FIBREX va aduce la Leipzig fibre şi fire chimice; „Petrolexport" va expune diferite produse petroliere în recipiente; PETROM va prezenta machete cu fluxuri tehnologice.

Ala Nicolescu

DESPRE ACTIVITATEA CATALITICĂ ŞI METODELE PRINCIPALE DE MĂSURARE.*

Procesele catalitice cunosc o aplicare din ce în ce mai mare, ceea ce duce la necesitatea tot mai pregnantă de a se descoperi noi catalizatori sau de a fi perfecţionaţi cei existenţi. În măsura în care diferenţe mici de activitate între catalizatori furnizează avantaje în productivitatea proceselor, apare necesară elaborarea de metodologii şi metode de apreciere mai riguroasă a activităţii şi selectivităţii catalizatorilor cercetaţi.

Astăzi, în studiul şi aprecierea catalizatorilor, noţiunea de activitate catalitică este cea mai des utilizată şi este cea care caracterizează în ce măsură o substanţă dată sau un preparat este un catalizator.

Formulările cantitative ale acestei noţiuni nu sînt nici riguroase şi nici unitare, fie din motive pur formale, derivate din terminologia folosită, fie din cauza concepţiilor care stau la baza interpretării fenomenului de cataliză.

Ca etalon de măsură a activităţii catalitice poate servi o mărime numită „productivitate" a catalizatorului, adică cantitatea de produs care se formează în unitatea de timp pe unitatea de volum sau de greutate de catalizator, fie că se poate considera activitatea catalitică ca variaţia vitezei reacţiei chimice, raportată la unitatea de suprafaţă (1 cm^2) de catalizator, sau la unitatea de volum (1 cm^3), sau la masa de catalizator (g) [1—5].

Activitatea catalitică determinată ca „productivitate", folosită de obicei în scopuri practice, are dezavantajul că include şi dependenţa de structura catalizatorului, de concentraţiile reactanţilor şi produşilor pe suprafaţă, adică depinde de viteza fluxului gazos. De aceea, pentru măsurători comparative, condiţia obligatorie constă în crearea condiţiilor identice de efectuare a procesului, ceea ce nu este întotdeauna atît de simplu.

Activitatea catalitică (a), exprimată ca variaţia vitezei reacţiei chimice ca rezultat al introducerii catalizatorului, se exprimă prin relaţia generală:

$$a = w_k - w_f(1 - \varphi) \qquad (1)$$

unde:

w_k este viteza reacţiei în prezenţă de catalizator;
w_f — viteza reacţiei în absenţă de catalizator;
φ — fracţia de volum ocupată de catalizator şi deci inaccesibilă reactantului.

În cataliza pozitivă, în marea majoritate a cazurilor, termenul al doilea [w_f $(1 - \varphi)$] din relaţia (1) are valori foarte mici, încît poate fi neglijat.

Datorită acţiunii specifice a catalizatorilor, adică aceea de a activa în mod diferenţiat moleculele de diverse specii, activitatea catalitică comparativă a mai multor catalizatori poate fi discutată numai în raport cu o anumită reacţie specifică, numită reacţie model sau test, întrucît procesul de cataliză are loc numai într-un sistem reactant-catalizator. Se ştie, de asemenea că activitatea catalitică mai depinde şi de temperatură, de presiune, de compoziţia fazei fluide din apropierea suprafeţei catalizatorului.

La determinarea activităţii catalitice, conform relaţiei (1), este necesar să se precizeze şi următoarele:

1) condiţiile ce trebuie alese pentru determinarea vitezei de reacţie, aşa fel încît să corespundă cu viteza reală care caracterizează activitatea catalizatorului;

2) unitatea de referinţă a catalizatorului — volum, masă, suprafaţă — la care urmează să se raporteze viteza de reacţie observată în scopul calculării activităţii catalitice.

În condiţii experimentale exacte, trebuie să se cunoască şi factorii care denaturează viteza reală a reacţiilor catalitice. Ca urmare a apariţiei gradientului de concentraţie şi de temperatură în spaţiul de reacţie, viteza de reacţie observată depinde deseori şi de viteza proceselor de transport de substanţă şi transfer de căldură, alături de viteza proprie a transformării chimice. Acest fapt este mai pregnant în cataliza eterogenă, din cauză că granulele de catalizator au, în general, o suprafaţă internă dezvoltată, iar reacţia decurge, de obicei, preferenţial în interiorul granulei.

Deci reactanţii din flux trebuie transportaţi spre suprafaţa externă a granulelor şi apoi, în interiorul granulelor, în timp ce produşii de reacţie trebuie să străbată un drum opus.

Dacă desfăşurarea reacţiei este legată de un efect termic, atunci apare şi un flux termic, şi anume fluxul termic are direcţia din centrul granulei spre exterior, în cazul reacţiilor exoterme, iar direcţia fluxului este inversă, în cazul reacţiilor endoterme.

Pentru măsurarea vitezei de reacţie în raport cu un reactant A, se foloseşte relaţia generală a variaţiei concentraţiei reactantului în funcţie de timp:

$$w = -\frac{\mathrm{d}N_A}{\mathrm{d}t} = k \cdot f(/A/_s) \qquad (2)$$

unde:

$/A/s$ este concentraţia reactantului pe suprafaţa catalizatorului.

Din această relaţie reiese că este necesar să se cunoască concentraţia reactantului pe suprafaţa catalizatorului. Practic, prin metodele cunoscute în prezent nu există posibilitatea de a măsura concentraţia în imediata vecinătate a suprafeţei. Se cunoaşte, însă, că variaţia concentraţiei şi a temperaturii la suprafaţa catalizatorului poate să denatureze puternic viteza observată a reacţiei chimice investigate.

* Lucrare prezentată la Sesiunea de Comunicări ştiinţifice G.L.P. — Ploieşti, 1972.

De aceea, condițiile în care se desfășoară reacția trebuie alese în așa fel, încît gradienții de concentrație și de temperatură să fie neglijabili. Aceasta este și principala dificultate în determinarea corectă a cineticii reacțiilor eterogene.

În practică există cîteva criterii cu ajutorul cărora se poate evidenția existența limitărilor de difuziune și anume: *a)* pentru difuziunea externă, viteza de reacție observată crește cu mărirea vitezei liniare de curgere a fluidului, iar temperatura catalizatorului este mai mare decît cea a gazului la ieșirea din reactor; *b)* pentru difuziunea internă, viteza de reacție crește pe măsură ce descrește diametrul mediu al granulelor.

La limită, aceste două procedee permit, în principiu, să se ajungă la condiții practic ideale, unde efectele transferului nu mai sînt semnificative.

Din cele expuse se poate emite o regulă, și anume: pentru determinarea activității catalitice viteza de reacție trebuie măsurată în absența influenței proceselor de transport, adică în domeniul cineticii chimice. Această regulă, însă, nu este generală, pentru că, în cazul unor reacții, cînd se face trecerea din domeniul de difuziune externă în domeniul cinetic, transformarea catalitică se modifică brusc. Ca exemplu se pot lua rezultatele obținute în lucrările [6] privind oxidarea amoniacului, în care se arată că trecerea din domeniul difuziunii externe în domeniul cinetic este însoțită de o descreștere a randamentului în oxid de azot și de o creștere a azotului elementar. Tot așa, la oxidarea metanolului pe catalizatori de argint, cînd se trece din domeniul de difuziuni externe în domeniul cinetic, randamentul în formaldehidă se micșorează puternic. În exemplele citate, dacă se elimină influența difuziunii, rezultatele obținute duc la concluzii eronate cu privire la reacție. Dar, în același timp, viteza observată nu poate servi ca o măsură a activității catalitice, deoarece în domeniul de difuziune externă viteza observată este egală cu viteza de transport al reactantului. Pentru reacțiile de genul menționat, activitatea catalitică poate fi determinată din condițiile critice, acelea care delimitează domeniul de difuziune externă. Aceste condiții critice pot fi determinate din relația [7]:

$$\psi\left(\theta, \frac{\beta}{k \cdot C^{n-1}}, \frac{E}{RT_g}\right) = \Delta\theta_{ad} \qquad (3)$$

În această relație, θ este temperatura adimensională egală cu:

$$\theta = \frac{T - T_g}{\frac{RT^2}{E}}$$

unde:

T este temperatura suprafeței, °K;
T_g — temperatura gazelor, °K;
R — constanta universală a gazelor;
E — energia de activare a reacției;
β — coeficientul de transport de masă;
k — constanta vitezei de reacție la temperatura T_g;
C — concentrația substanței care reacționează;
n — ordinul de reacție;

$\Delta\theta_{ad} = \dfrac{qC}{c_v \dfrac{RT^2}{E}}$ — este un parametru adimensional, egal cu încălzirea adiabatică a amestecului de reacție, la o transformare complectă;

q — căldura de reacție;
c_v — capacitatea calorică a amestecului de reacție.

Prin rezolvarea relației (3) se obțin date care marchează frontiera dintre domeniul cinetic și cel de difuziune externă. Trecerea dintr-un domeniu în altul poate fi realizată prin modificarea temperaturii gazelor, a concentrației reactantului și a coeficientului de transport de masă. În felul acesta se pot realiza acele condiții în care se obține o trecere în salt din domeniul de difuziune externă în cel cinetic (numită stingere). Prin determinarea experimentală a condițiilor de stingere și aprindere, în dependență de diverși factori, se pot găsi valorile pentru k și E, și deci și valoarea activității catalitice pentru diverse temperaturi.

Un alt factor de care trebuie ținut cont la evaluarea vitezei de reacție este influența reversibilității reacției chimice.

În cazul cînd reacția este reversibilă, viteza observată (w_o) este egală cu diferența dintre viteza reacției în sens direct (w_d) și în sens invers (w_i), conform relației:

$$w_o = w_d - w_i = w_d\left(1 - \frac{w_i}{w_o}\right) \qquad (4)$$

Ca măsură a activității catalitice, trebuie să se cunoască viteza reacției în direcția obținerii produsului dorit, și nu viteza observată. Punînd în evidență acest lucru, relația (4) se poate scrie:

$$w_d = w_o - w_i = w_o \frac{1}{1 - \frac{w_i}{w_d}} = w_o \cdot \Phi \qquad (5)$$

unde Φ este un factor de corecție asupra reversibilității reacției, care depinde, pe de o parte, de caracteristica termodinamică a reacției, iar pe de altă parte de o caracteristică cinetică și anume de molecularitatea reacției.

Știind că molecularitatea reacției (M) este egală cu numărul de molecule de reactant care intră în reacție la transformarea unui complex activ, și care depinde și de mecanismul de reacție, pentru calcularea molecularității reacției este necesar să se determine în mod separat vitezele reacției directe și inverse.

Relația care conține în mod explicit termenul de molecularitate este:

$$w_d = w_o \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{\varphi(c_i)}{K_p}\right)^M} \qquad (6)$$

în care $\varphi(c_i)$ este expresia legii acțiunii maselor a reacției cercetate pentru o moleculă de reactant, iar K_p este constanta de echilibru corespunzătoare.

De aici se vede că pentru măsurătorile vitezei efectuate în apropierea stării de echilibru este necesară introducerea corecției pentru reversibilitate.

Pe baza celor discutate este necesar să se precizeze noţiunea de „activitate" a unui catalizator, mai ales că în literatură se utilizează terminologii diferite pentru a defini această noţiune.

Astfel, sub denumirea de „activitate catalitică globală", şcoala sovietică exprimă variaţia vitezei de reacţie raportată la unitatea de volum de catalizator.

Pentru definirea activităţii catalitice specifice, cercetătorii sovietici raportează variaţia vitezei de reacţie la unitatea de suprafaţă, iar M o s s şi G e r m a i n [4, 8] raportează variaţia vitezei de reacţie la unitatea de masă a catalizatorului. Aceşti cercetători [4, 8] denumesc „activitate intrinsecă", ceea ce cercetătorii sovietici denumesc „activitate specifică" a catalizatorilor.

S-a încercat să se exprime activitatea catalizatorilor folosind unele constante cinetice care să nu depindă de compoziţia amestecului de reacţie şi de temperatură. În acest scop s-a folosit energia de activare E şi factorul preexponenţial. Acest mod de exprimare este, însă, limitat la grupe înguste de catalizatori şi reacţii, în special pentru acelea pentru care ecuaţiile cinetice sînt identice.

După cum se ştie, dependenţele cinetice într-o mare măsură sînt determinate de proprietăţile catalizatorului, iar catalizatorul nu rămîne, de obicei, nemodificat, cînd compoziţia amestecului de reacţie variază.

De aceea, vorbind în general, nu este permis a rupe nici dependenţele cinetice ale reacţiei de catalizator, şi nici proprietăţile catalizatorului de compoziţia amestecului de reacţie; se poate vorbi numai de o activitate catalitică, caracteristică pentru întreaga sistemă, care include şi catalizatorul şi amestecul de reacţie.

În consecinţă, forma generală de exprimare a activităţii catalitice, care permite aprecierea cantitativă a proprietăţilor catalizatorului, se adoptă a fi numărul de moli de substanţă care reacţionează în unitatea de timp, pe unitatea (masă, volum, suprafaţă) de catalizator.

Această definiţie a activităţii catalitice presupune o compoziţie staţionară a catalizatorului la interacţiunea lui cu mediul înconjurător. În cazul determinării activităţii în condiţii nestaţionare, este necesar a se indica şi starea catalizatorului.

După ce s-a precizat noţiunea de activitate catalitică, aşa cum este considerată astăzi, este util să examinăm pe scurt, în mod critic, şi metodele generale de măsurare a acestei activităţi [3, 5, 9].

Alegerea metodei experimentale pentru determinarea pe cît posibil mai precisă a vitezei de reacţie este legată de necesitatea cunoaşterii, în acelaşi timp, şi a dependenţei ei de diverşi parametri ai procesului.

Unele principii generale care stau la baza experimentului cinetic au fost formulate astfel [9]:

1. Pentru cunoaşterea regulilor globale ale procesului, cinetica reacţiei cercetate, în condiţii stabilite (de temperatură, presiune, compoziţia amestecului, catalizator), nu trebuie să depindă de metoda folosită pentru descrierea ei.

2. Pentru studiul experimental al cineticii unui proces industrial, nu este necesară copierea exactă a tipului şi formei reactorului industrial. Acest studiu însă trebuie să cuprindă date privind acei parametri industriali ai procesului, a căror influenţă asupra cineticii reacţiei studiate nu poate fi prevăzută (ca, de exemplu, domeniul de temperatură, presiune etc.).

3. Variaţia constantelor cinetice trebuie determinată în condiţiile de activitate staţionară a catalizatorului, cunoscînd modul cum starea staţionară variază în funcţie de diverşi parametri ai procesului.

Pentru condiţiile unde nu se obţine o stare staţionară (de exemplu catalizatorul care funcţionează ciclic din cauza depunerii treptate de cărbune), este necesar ca, pe lîngă influenţa variaţiei diverşilor parametri asupra nestaţionarităţii, să se determine şi dependenţa constantelor cinetice în raport cu timpul.

5. Este necesar să se cunoască acele metode analitice de control şi metode de prelucrare a rezultatelor, care să asigure punerea în evidenţă, într-un proces complex, a tuturor căilor de reacţie posibile.

Acest deziderat poate fi rezolvat numai dacă se studiază în prealabil chimismul procesului în condiţiile date.

Aceste principii generale generează posibilitatea de a selecta metoda experimentală cea mai adecvată pentru studiul unui sistem catalitic. Metoda aleasă va depinde de sensibilitatea ei faţă de variaţia parametrilor investigaţi; de posibilitatea de eliminare sau de includere a unor factori denaturanţi, de stabilitatea sau de labilitatea sistemei etc.

Metodele principale folosite în prezent se pot împărţi în trei grupe, şi anume:

1) metode statice;
2) metode dinamice;
3) metode cu impulsuri, cromatografice.

În sistemele statice, procesul este realizat nestaţionar sau cvasistaţionar, reactorul este umplut cu amestecul de reacţie şi catalizator.

Mersul reacţiei în sistem static poate fi înregistrat prin variaţia compoziţiei sau printr-o oarecare altă proprietate care depinde de compoziţie, cum în mod obişnuit este aleasă variaţia presiunii (pentru reacţiile care decurg cu variaţia de volum).

Caracteristica principală a acestui sistem este aceea că variaţia concentraţiilor se produce continuu în timp, iar maximele vitezei de reacţie sînt la începutul reacţiei, iar la sfîrşitul reacţiei viteza este practic zero.

În acest sistem este foarte important să se elimine abaterile legate de neomogeneitatea compoziţiei amestecului de reacţie din instalaţie, din cauza diferenţei mari dintre viteza procesului chimic şi viteza transportului prin difuziune. Acest lucru se elimină printr-o amestecare viguroasă.

Dezavantajele acestui sistem sînt:

— sorbţia unor componente din reactant pe catalizator la începutul reacţiei, modificînd în felul acesta compoziţia reactantului;

— complicarea reacţiei principale prin reacţii secundare;

— condensarea unor produşi pe părţile reci ale sistemului;

— inhibarea reacţiei de către produşii de reacţie, ceea ce complică mult cinetica, în special la sfîrşitul reacţiei;

— critica generală, însă, este că în sistemul static, în nici un moment, nu se atinge starea staţionară, fapt care duce, aşa cum s-a arătat la o variaţie continuă a

compoziției amestecului de reacție și, prin urmare, și a proprietăților catalizatorului.

Avantajele metodei statice sînt:

— Reactorul static permite un control mai bun al purității reactanților care, fiind introduși în cantități limitate, pot fi analizați cu ușurință de fiecare măsurătoare.

— Consum relativ mic de reactant.

— Există posibilitatea de a elimina unii produși de reacție, prin introducere de trape, pentru a demonstra, de exemplu, efectul inhibitor.

— Posibilitatea utilizării unor metode simple de măsurare a vitezei de reacție (variația presiunii, a conductibilității termice, a indicelui de refracție, spectroscopie de masă, cromatografie).

Mult timp s-a crezut că metodele statice cu amestecare sau cu recirculare sînt cele mai perfecte. S-a demonstrat, însă, pe parcurs că acest lucru este adevărat numai pentru un număr extrem de limitat de reacții (în special, în reacția de schimb izotopic, cînd compoziția amestecului de reacție se păstrează constantă în decursul transformării).

În sistemele dinamice există posibilitatea creării stării staționare a catalizatorului, înlăturînd, în acest fel, neajunsurile amintite, legate de această stare.

În cadrul metodelor dinamice se cunosc mai multe variante, dintre care principalele sînt:

a) metoda dinamică cu regim de deplasare ideală,

În acest caz, variația concentrației reactantului de-a lungul axei reactorului este determinată numai de mersul reacției, iar viteza de reacție într-o secțiune „1" este dată de relația:

$$w = v_t c_0 \frac{dx}{dv} = c_0 \frac{dx}{d\tau'} \; ; \; \tau' = \frac{v}{v_t} \qquad (7)$$

unde:

v_t este volumul total de amestec de reacție care intră în reactor în unitatea de timp;

c_0 — concentrația inițială a reactantului în amestecul de reacție;

v — volumul de reactor (sau cantitatea de catalizator);

τ' — variabilă, care are dimensiunile timpului și care este numită „timp de contact".

Timpul de contact τ' nu poate fi identificat cu timpul real de trecere (sau ședere) a reactantului prin volumul de reactor. Substituirea timpului de contact τ' prin timpul real de ședere, în relația (7), poate conduce la concluzii eronate. Să considerăm, de exemplu, că stratul de catalizator este așezat mai afînat în volumul de reacție, atunci timpul real de ședere crește ca urmare a măririi fracțiunii de volum liber. Dacă substituim în expresia (7), vom trage concluzia că în acest caz cantitatea de substanță care a reacționat se mărește. În realitate ea, însă, se micșorează din cauza diminuării cantității de catalizator pe unitatea de volum de reactor.

De aceea, este important ca, la măsurarea activității catalitice, catalizatorul să fie împachetat în aceeași manieră, adică granulația și forma granulelor să se respecte într-un set comparativ de determinări.

Pentru respectarea regimului de deplasare ideală, condiția necesară este ca intensitatea transportului de reactant din flux să depășească cu mult intensitatea amestecării axiale, care, la rîndul ei, este determinată în principal de turbulența fluxului de reactant. De aceea, în vederea determinării corecte a activității catalitice s-a stabilit o serie de criterii (Reynolds, Nusselt, Prandtl, etc.) adimensionale, a căror respectare, asigură o determinare corectă a vitezei de reacție.

Meritul principal al metodei dinamice (integrală) constă în:

— posibilitatea de a determina activitatea catalitică la starea staționară a catalizatorului;

— viteza de reacție poate fi determinată la orice grad de avansare a reacției;

— se poate observa efectul cinetic al produșilor de reacție;

— se poate determina dezactivarea catalizatorului în cursul funcționării lui.

Defectul esențial al metodei constă în imposibilitatea de a măsura direct viteza de reacție și în greutatea de a realiza un regim de deplasare ideală.

b) metoda dinamică cu regim de deplasare totală.

În acest caz, compoziția amestecului de reacție în întreg volumul reactorului este practic identică și egală cu compoziția amestecului care iese din reactor; dispar gradienții de concentrație și de temperatură. Pentru aceasta, în practică se folosește circulația forțată, care se realizează cu ajutorul pompelor cu piston sau electromagnetice etc.

Avantajul acestei metode de deplasare totală cu circulație forțată, pe lîngă celelalte avantaje ale metodelor dinamice, constă în faptul că se elimină de la început efectele nedorite ale fenomenelor de difuziune, iar viteza reacției observate nu depinde de neuniformitatea de trecere a amestecului de reacție prin secțiunea reactorului.

Ca remarcă, metoda dinamică cu circulație forțată nu poate fi utilizată în cazurile cînd ar putea avea loc transformări chimice ale amestecului de reacție în cadrul circuitului din afara reactorului sau o eventuală condensare de produse (care se poate remedia).

În unele cazuri se folosește metoda de determinare a activității catalitice, denumită „diferențială", și care, de fapt, este o metodă dinamică obișnuită, în care, însă, timpii de contact sînt foarte mici (viteze volumare foarte mari), astfel încît cantitatea de substanță transformată poate servi ca o măsură a vitezei de reacție. Această metodă nu asigură, însă, o exactitate suficientă, datorită diferențelor foarte mici ale concentrațiilor dintre amestecul inițial și final de reacție.

3. O a treia categorie de metode pentru măsurarea activității catalitice sînt metodele cromatografice cu impuls [10].

Principiul acestei metode constă în introducerea de mici cantități de reactant prin injecție (periodic), într-un gaz purtător, care străbate un microreactor ce conține catalizatorul de cercetat și care este legat de un cromatograf, unde produsele de reacție sînt analizate.

Metoda permite ca într-un timp scurt să se aprecieze activitatea relativă a unui număr mare de catalizatori, într-un domeniu larg de temperaturi, însă în limite înguste ale timpului de contact.

Introducerea de impuls a reactanților exclude, însă, posibilitatea realizării stării staționare a catalizatorului, iar activitatea astfel măsurată poate să se

deosebească considerabil de activitatea staţionară a catalizatorului.

O atenţie deosebită trebuie acordată posibilităţii de separare cromatografică a amestecului de reacţie la trecerea acestuia prin stratul de catalizator. Posibilitatea de separare depinde de raportul dintre timpul de introducere a impulsului τ_i şi timpul de contact în stratul de catalizator ($\tau' = v/V_p$; V_p — viteza de introducere a gazului purtător, v — volumul de catalizator). Separarea cromatografică poate apare cînd raportul:

$$\tau_i/\tau' \ll 1$$

Separarea componentelor în stratul de catalizator poate să influenţeze esenţial mersul reacţiei catalitice, iar separarea produselor intermediare şi finale ale reacţiei poate modifica selectivitatea procesului şi viteza reacţiei inverse.

De asemenea în metoda cu impuls, randamentul procesului, în anumite condiţii, poate depăşi randamentul de la echilibru calculat pentru compoziţia medie a amestecului de reacţie.

Această metodă prezintă interes pentru studiul mecanismului reacţiilor catalitice, deoarece permite măsurarea vitezelor de transformare, eliminînd influenţa produselor şi a impurităţilor. De asemenea se pot trage concluzii interesante privind ordinul de reacţie, nu numai după variaţia gradului de transformare în raport cu timpul de contact, ci şi după forma curbei de randament al produsului, obţinută la aceeaşi viteză a gazului purtător.

Există o serie de variante ale metodelor amintite pentru determinarea activităţii catalitice, care, însă, îşi păstrează avantajele şi deficienţele principale ale tipului de care aparţin. Merită să scoatem în evidenţă o posibilitate fructuoasă de cercetare a modelelor cinetice şi a mecanismului proceselor catalitice prin combinarea metodelor cu regim staţionar şi nestaţionar.

Ca o concluzie se desprinde faptul că măsurarea exactă şi corectă a activităţii unui catalizator constituie o problemă experimentală dificilă, cu toate acestea, ea este necesară şi obligatorie pentru compararea şi selectarea catalizatorilor, pentru optimizarea proceselor şi pentru exploatarea catalizatorilor în condiţii optime.

Bibliografie

1. Borescov, G. K. Kinetika i Kataliz **3**, nr. 4, 1962, p. 470
2. Roiter, V. A. Introducere în teoria cineticii şi catalizei. Ed. Acad. St. U.R.S.S., Kiev. 1962, p. 84; Roiter, V. A. şi Golodeţ, G. I. Introducerea în teoria cineticii şi catalizei. Ed. Naukova Dumka, Kiev, 1971, p. 87.
3. Boresckov, G. K. Kataliz. Trudî Inst. Kataliza So AN SSSR, p. I şi II, Novosibirsk, 1971, p. 63.
4. Germain, J. E. Catalyse hêtérogène: Ed. Dunod, Paris, 1959, p. 8, 70; La catalyse au laboratoire et dans l'industrie, Ed. Masson et Cie, 1967, p. 45.
5. Gelain, C. Chim. Ind. Genie chimique, **102**, nr. 7, 1969, p. 984.
6. Appelbaum, L. E. şi Temkin, M. I. J. Fiz. Him. **22**, nr. 179, 1948, p. 195 DAN URSS 74, 1950, p. 963.
7. Boreskov, G. K. şi Slinko, M. G. Himp. prom-sti **3**, 1960, p. 17. Chem. Eng. Sci. **14**, 1961, p. 259.
8. Moss, R. L. The Chem. Eng. nr. 199, C.E. **114**, 1966.
10. Kiperman, S. L. Kinetika i Kataliz, **13**, nr. 3, 1972, p. 625.
11. Eanovschi, M. I. şi Berman, A. D. Kinetika i Kataliz: **13**, nr. 3, 1972, p. 640.

✦ ✦ ✦ RECENZIE ✦ ✦ ✦

M. IOVU: **„Industrii chimice"**. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972, 408 p., 243 fig.

Această a II-a ediţie a cărţii se caracterizează prin o serie de elemente care îi imprimă o notă de actualitate în domeniul industriilor chimice. Destinată în primul rînd pentru o documentare de informare, de completare a unor puncte de vedere de ansamblu, cartea poate fi folosită cu succes şi pentru reîmprospătarea cunoştinţelor, sau pentru revizuirea şi reactualizarea concepţiilor asupra unor industrii chimice moderne. Autorul prezintă principalele ramuri ale industriei chimice evidenţiind concepţia unor uzine complexe în care valorificarea avansată a materiilor prime este deosebit de rentabilă. Concepţiile proiectanţilor tehnologi s-au modificat esenţial în ultimii ani, prin integrarea mai multor fabricaţii ce constituiau altădată uzine disparate, într-un complex gigant în care este posibilă utilizarea judicioasă a fiecărui subprodus sau deşeu, ceea ce a permis atingerea unor indici de rentabilitate foarte ridicaţi. Ca exemplu se dau schemele bloc de fabricaţie a mai multor combinate petrochimice din ţară prin care se evidenţiază cele arătate. Dacă am compara cazul unui asemenea combinat unde «se porneşte» de la electroliza soluţiei de NaCl şi de la piroliza metanului, cu cel al unei uzine vechi bazată tot pe electroliza saramurii, diferenţa este izbitoare. În primul caz prin numeroase procese de clorurare sau de reducere se obţine o foarte variată gamă de produse organice şi anorganice (de la clorcauciuc pînă la acid clorhidric) în al doilea caz se livra doar HCl, clor îmbuteliat şi sodă.

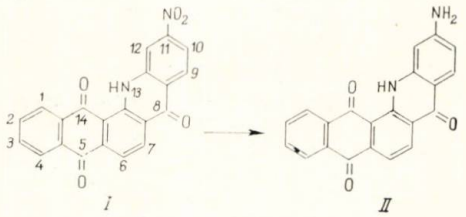
Pentru a corespunde scopului propus autorul dezvoltă noţiuni de tehnologie chimică, abordează aspectele fizico-chimice ale proceselor din tehnologia chimică şi insistă asupra operaţiilor unitare din aceste tehnologii, evidenţiind aparatura şi operaţiile cele mai moderne folosite. Faţă de prima ediţie s-au adus îmbunătăţiri însemnate, renunţîndu-se la unele părţi descriptive ale instalaţiilor, de astă dată insistînd asupra proceselor tehnologice moderne. S-au introdus capitole speciale consacrate îngrăşămintelor chimice, produselor fitofarmaceutice, unor produse petrochimice, completînd astfel lista industriilor chimice prezentate. Ar fi fost util să se renunţe cu totul la prezentarea metalurgiei aliajelor feroase (care cu greu pot fi acceptate ca fiind în concordanţă cu titlul cărţii) şi să se prezinte alte industrii chimice de sinteză ori de fabricare a unor produse anorganice de importanţă mare, ca: bicromatul, carbidul etc.

F. Urseanu, Rodica Vintilă şi Georgeta Nazarie

SINTEZA UNUI NOU COLORANT CATIONIC PENTRU FIBRE PNA

În continuarea lucrărilor publicate anterior [1, 2], privind rezultatele cercetărilor efectuate pentru obţinerea unor coloranţi cationici cu structură antrachinonacridonică, se prezintă sinteza unui nou colorant cationic (V) din această clasă, utilizat la vopsirea fibrelor sintetice poliacrilonitrilice.

Materia primă a constituit-o 11-aminonafto [2, 3-*c*] acridan-5, 8, 14-triona (II), care a fost obţinută prin reducerea cu sulfură de sodiu în N, N-dimetilformamidă a 11-nitronafto [2, 3-*c*] acridan-5, 8, 14-trionei (I) [3, 4]:

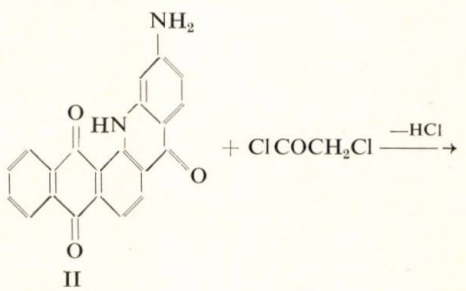


I *II*

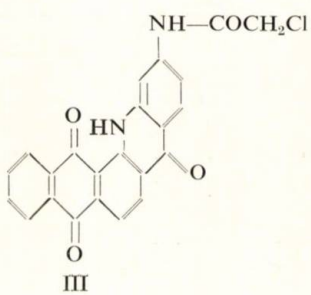
Se menţionează că reducerea nu s-a efectuat în mediu apos, ca în alte cazuri descrise în literatură [5], deoarece N, N-dimetilformamida asigură un mediu omogen de reacţie prin dizolvarea compuşilor I şi II; în final, produsul II se izolează din masă prin diluarea acesteia cu apă, neutralizare cu soluţie de acid clorhidric concentrat pînă la *p*H = 7 şi filtrare.

Sinteza colorantului cationic V s-a realizat prin următoarea succesiune de reacţii, analog cu alte sinteze de coloranţi cationici descrise în literatură [6, 7].

1. Cloracetilarea 11-aminonafto [2, 3-*c*] acridan-5, 8, 14-trionei (II) prin tratare cu clorură de cloracetil în *o*-diclorbenzen:

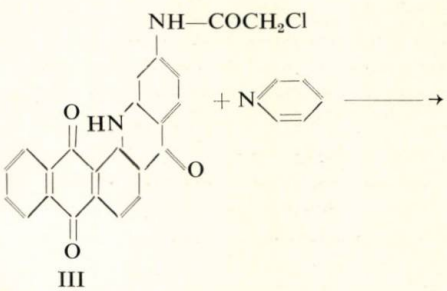


II

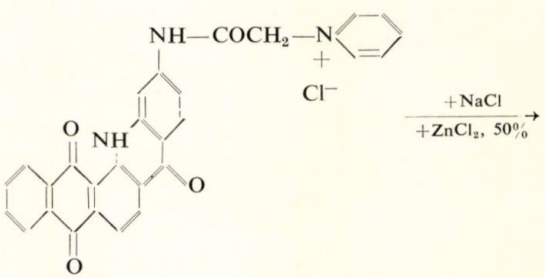


III

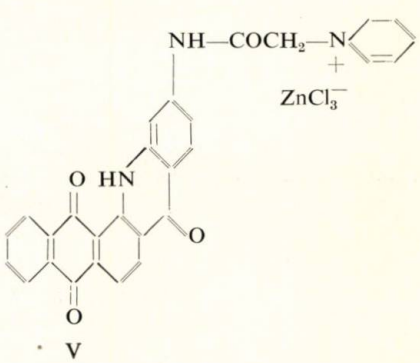
2. Obţinerea sării cuaternare de amoniu (IV) prin tratarea compusului III cu piridină, urmată de izolarea produsului IV din masă prin filtrare, dizolvare în apă şi acid acetic, filtrare şi izolarea colorantului V din filtrat sub formă de clorozincat, prin salifiere cu NaCl şi soluţie de $ZnCl_2$, 50%:



III



IV



V

Notă: reacţia de cuaternizare s-a efectuat în continuarea primei etape — cloracetilarea aminoderivatului II cu clorură de cloracetil — în acelaşi mediu de reacţie (*o*-diclorbenzen), fără izolarea din masă a intermediarului cloracetilat III.

Partea experimentală

1. Se dizolvă 3,7 g (0,01 mol) compus I în 50 ml N, N-dimetilformamidă, la 70—75°C, şi se picură la această temperatură, timp de 0,5 h, o soluţie for-

Tabela 1

Analiza elementară

Compusul	Formula brută	p.t., °C	Solvent pentru recristalizare	C%		H%		N%	
				calculat, găsit		calculat, găsit		calculat, găsit	
I	$C_{21}H_{10}N_2O_5$	256	*o*-diclorbenzen	68,11	68,41	2,72	2,89	7,56	7,41
II	$C_{21}H_{12}N_2O_3$	> 300	dimetilformamidă	74,12	74,29	3,53	3,61	8,23	8,14

mată din 0,93 g Na_2S în 10 ml apă; reacția se definitivează prin încălzire la 95—100°C, timp de 2 h.

Notă: În timpul reducerii, culoarea soluției se modifică de la roșu-orange la roșu-violet, iar formarea aminoderivatului se determină prin reacția caracteristică de culoare a acestuia, tratînd o picătură luată din masă cu reactiv Erlich. Evoluția în timp a transformării prin reducere a compusului I în compusul II se urmărește cromatografic pe hîrtie Whatman nr. 1 impregnată cu soluție 10% de 1-bromnaftalină în etanol, în sistem ascendent, folosind drept solvent N,N-dimetilformamida, iar ca eluent acid acetic 80%; după o eluție în timp de 1,5 h la 25°C, s-au calculat *Rf*-urile compușilor: $R_f^I = 0{,}394$, $R_f^{II} = 0{,}798$.

După terminarea reacției de reducere se diluează masa cu 100 ml apă, se neutralizează cu soluție HCl concentrat pînă la *p*H = 7, se filtrează precipitatul format, se spală cu 50 ml apă și se usucă la 70—80°C. Se obțin 3,1 g produs II (randament 91,2%), cu p.t. > 300°C.

2. Se dizolvă 3,06 g (0,009 mol) compus II în 40 ml *o*-diclorbenzen la 80—90°C, se adaugă 0,83 ml (1,24 g; 0,011 mol) clorură de cloracetil și se încălzește la 150—160°C, timp de 1,5 ore.

Notă: În timpul reacției de cloracetilare, culoarea masei se transformă din roșie în portocalie.

În soluția de cloracetilderivat III în *o*-diclorbenzen, adusă la 80°C, se introduc 0,89 ml (0,87 g; 0,011 mol) piridină și se încălzește amestecul la 80—90°C, timp de 0,5 h; se filtrează precipitatul format (IV), apoi se redizolvă în 50 ml apă și 5 ml acid acetic prin încălzire 10 min la 70—80°C, se filtrează și se adaugă în filtratul răcit, la 20°C, NaCl și soluție $ZnCl_2$, 50%, pentru precipitarea prin salifiere a colorantului final V; acesta se izolează apoi prin filtrare, spălare cu 30 ml soluție NaCl 25% și uscare la 30—40°C și p = 10 mm Hg. Se obțin circa 6,4 g colorant V (conține și sare), ușor solubil în apă.

Analize

Au fost utilizate următoarele analize: elementară, spectrală și tinctorială.

Analiza elementară a fost efectuată la nitroderivatul I, pentru a verifica puritatea compusului de la care s-a pornit în sinteză, și la aminoderivatul II; rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

Analiza spectrală

Au fost înregistrate spectre de absorbție în infraroșu ale compușilor I și II, cu ajutorul spectrofotometrului UR-10 în pastilă de KBr.

Frecvențe de vibrații caracteristice:

Compusul I: 708*i*; 738*i*; 1276*f.i*; 1355*f.i*; 1465 *m*; 1485 *m*; 1548*f. i*; 1599*f.i*; 1638*i*; 1680*i*; 3380 *m*.

Compusul II: 710*i*; 738*i*; 1272*f.i*; 1592*f.i*; 1632*i*; 1674*i*; 3365 *m*; 3445 *m*.

(*m* = mediu; *i* = intens; *f.i* = foarte intens)

Analiza tinctorială

Colorantul cationic (V) sintetizat s-a vopsit în brun-gălbui uniform pe fibre poliacrilonitrilice, obținîndu-se intensități maxime pentru vopsirea efectuată cu concentrația de 4% colorant, față de materialul vopsit.

Rezistențe determinate: lumină = 4—5; apă rece (37°C) = 4—5/5/5; spălat la 40°C = 5/5/5; transpirație alcalină = 4—5/5/5; transpirație acidă = 4—5/5/5; frecare uscată = 5; călcat prin umezire = 5.

Concluzii

Colorantul cationic cu structură antrachinonacridonică nou sintetizat (V) a fost obținut pornindu-se de la o materie primă accesibilă, 11-aminonafto [2, 3-*c*] acridan-5, 8, 14-triona, printr-o succesiune de reacții ușor de realizat, cloracetilare cu clorură de cloracetil, urmată de cuaternarizare cu piridină.

Vopsirile efectuate pe fibrele poliacrilonitrilice și rezistențele determinate pe mostrele vopsite arată că noul produs prezintă interes aplicativ, lărgind astfel gama coloranților cationici cu nuanțe de brun.

Bibliografie

1. Urseanu, F. și Preoteasa, M. Rev. Chim. **22**, nr. 10, 1971, p. 583.
2. Urseanu, F., Gheorghiu, M. și Indrei, L. Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973.
3. * * * Patent cehoslovac 97.989, 1961; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 68009 f.
4. Urseanu, F. Vintilă, R. și Nazarie, G., Cerere brevet de invenție depusă la OSIM, nr. 28887 din 26 dec. 1972.
5. * * * Patent germania 238977, 1910; Frd. **10**, p. 706.
6. Sanielevici, H., Reichel, J. și Floru, L. Rev. Chim. **20** nr. 12, 1969, p. 717.
7. * * * Patent Anglia 903007, 1958; J. Soc. Dyers and Colourists **79**, 1963, p. 37.

L. Fodor

Determinarea lungimii straturilor de catalizatori la sinteza amoniacului

În cadrul fabricilor de amoniac, reactorul de sinteză prezintă o importanță deosebită atît din punctul de vedere al complexității lui, cît și din punctul de vedere al ponderii valorice cu care acesta intervine în prețul instalațiilor, fapt pentru care se impune proiectarea optimă a acestuia.

La o instalație cu condițiile de funcționare date, dintre parametrii procesului tehnologic doar temperatura poate fi modificată în anumite limite. Menținerea temperaturii la valoarea optimă are o mare influență asupra productivității reactorului de sinteză.

Sinteza amoniacului fiind o reacție exotermă de echilibru, viteza de reacție și concentrația de echilibru sînt influențate în sens opus de creșterea temperaturii. Creșterea temperaturii duce la creșterea vitezei de reacție și la scăderea concentrației de echilibru.

În cele ce urmează se propune o metodă pentru calculul straturilor de catalizatori, luînd în considerare temperatura optimă.

Cînd se urmărește doar calculul lungimii straturilor de catalizator necesar obținerii unei anumite cantități de amoniac, se poate utiliza relația:

$$l = \frac{G}{\rho_0} \cdot \frac{\sqrt{P}}{K_{450}} \cdot \frac{f(x)}{f(t)} \tag{1}$$

În practică, gazul care intră în reactorul de sinteză conține o cantitate determinată de amoniac, în funcție de temperatura și presiunea de separare a amoniacului lichid. Pe de altă parte, pentru a nu comite erori mari, lungimea stratului de catalizator se calculează pas cu pas, deci se calculează lungimea necesară obținerii unei diferențe de amoniac. În acest caz, relația (1) se poate scrie:

$$\Delta l = l_2 - l_1 = \frac{G}{\rho_0} \cdot \frac{\sqrt{P}}{K_{450}} \left[\frac{f(x)_2}{f(t)_2} - \frac{f(x)_1}{f(t)_1} \right] \tag{2}$$

$$t(x) = -0{,}5\,(1-x)^4 \ln \left[1 - \frac{x^2}{(1-x)^4 L^2} \right] \tag{3}$$

$$L^2 = \frac{x_e^2}{(1-x_e)^4} \tag{4}$$

$$f(t) = \frac{273}{T} \exp \frac{E}{R} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T} \right) \tag{5}$$

Cînd gazul de sinteză conține gaze inerte, argon sau metan, relațiile (3) și (4) se transformă în felul următor:

$$f(x)_i = -0{,}5\,(1-bx)^4 \ln \left[1 - \frac{x^2}{(1-bx)^4 L^2} \right] \tag{6}$$

$$L^2 = \frac{x_e^2}{(1-bx_e)^4} \tag{7}$$

$$b = \frac{1+i_0}{1-i_0} \tag{8}$$

Pentru a ușura calculele, formulele (3) și (6) se pot transforma, ajungîndu-se la următoarele forme:

$$f(x) = 0{,}5 \frac{x^2}{L^2} \left[1 + \frac{0{,}5}{(1-x)^4 L^2} \right] \tag{9}$$

$$f(x)_i = 0{,}5 \frac{x^2}{L^2} \left[1 + \frac{0{,}5}{(1-bx)^4 L^2} \right] \tag{10}$$

Relațiile (9) și (10) se obțin din formulele (3) și (6) prin dezvoltarea acestora în serie și neglijarea termenilor superiori. Prin această operație nu se introduce în calcule o eroare mai mare de 1,5%.

Se observă că pentru condițiile de funcționare și catalizator dat, relația (1) se poate scrie sub forma:

$$l = c \frac{f(x)}{f(t)} \tag{11}$$

$$c = \frac{G}{\rho_0} \cdot \frac{\sqrt{P}}{K_{450}} \tag{12}$$

Relația (12) înglobează parametrii de exploatare legați de presiunea de regim, încărcarea reactorului și activitatea catalizatorului folosit, fiind constanți pentru un catalizator și regim de lucru folosit.

Reprezentînd grafic raportul $f(x)/f(t)$ în funcție de temperatură, la valori date pentru „x", se obține o familie de curbe. Valoarea minimă a acestor curbe se atinge la temperatura optimă pentru concentrația de amoniac, în condițiile de funcționare stabilite. Valoarea minimă a raportului $f(x)/f(t)$ înmulțită cu constanta „c" reprezintă lungimea minimă a stratului de catalizator necesar obținerii concentrației dorite de amoniac, la temperatura optimă.

În cazul calculării lungimii stratului de catalizator necesar obținerii unei diferențe de concentrație de amoniac, din diferența valorii minime a curbelor respective se poate calcula lungimea stratului de catalizatori.

Calculele s-au efectuat pentru presiunile de 320, 360 și 400 at, în absența gazelor inerte, la valorile concentrației de amoniac de 15, 20 și 25%. La 400 at s-a efectuat calculul și pentru cazul cînd sistemul conține 10% gaz inert (3% Ar, 7% CH_4). Concentrațiile de echilibru al amoniacului în condițiile date s-au luat din lucrarea lui Nielsen [2] și Kjaer [3]. În aceste cazuri, raportul azot-hidrogen era cel stoichiometric.

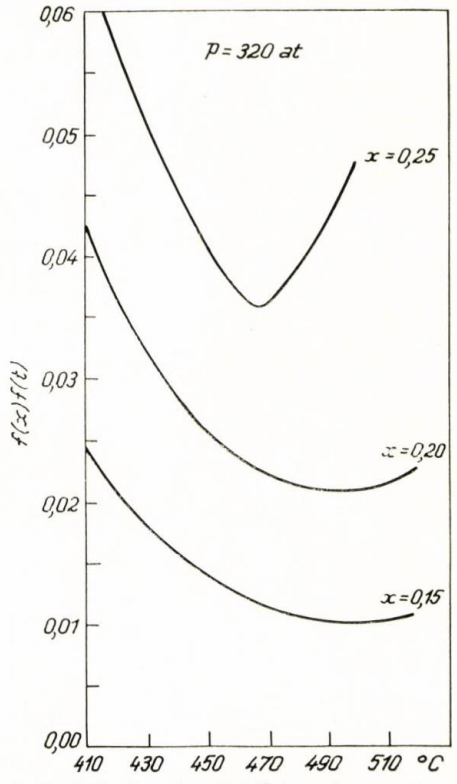


Fig. 1. Variația funcției $f(x)/f(t)$ în funcție de temperatură, la 320 at.

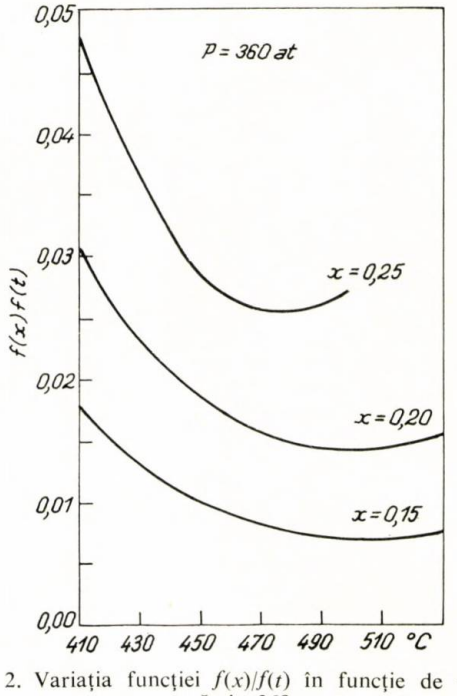


Fig. 2. Variația funcției $f(x)/f(t)$ în funcție de temperatură, la 360 at.

Pentru a studia și efectul devierii raportului azot/hidrogen de la cel stoichiometric, s-a studiat și cazul cînd acest raport este 5. În acest caz, concentrațiile de echilibru al amoniacului s-au calculat după o metodă indicată în literatură [4].

Din analiza reprezentării funcției $f(x)/f(t)$ în funcție de temperatură, în condițiile menționate, se pot trage următoarele concluzii:

— Pentru a se obține concentrații crescînde de amoniac sînt necesare lungimi din ce în ce mai mari ale stratului de catalizatori. O dată cu creșterea concentrației de amoniac, temperatura optimă se deplasează spre valori mai mici. Atît creșterea lungimii stratului de catalizator, cît și micșorarea temperaturii optime sînt cu atît mai pronunțate, cu cît presiunea de lucru este mai coborîtă (figurile 1—3).

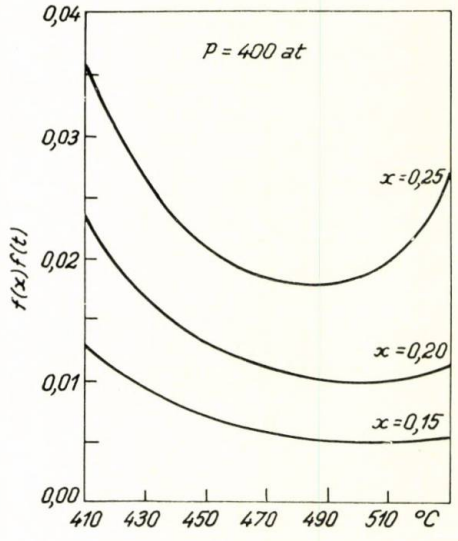


Fig. 3. Variația funcției $f(x)/f(t)$ în funcție de temperatură, la 400 at.

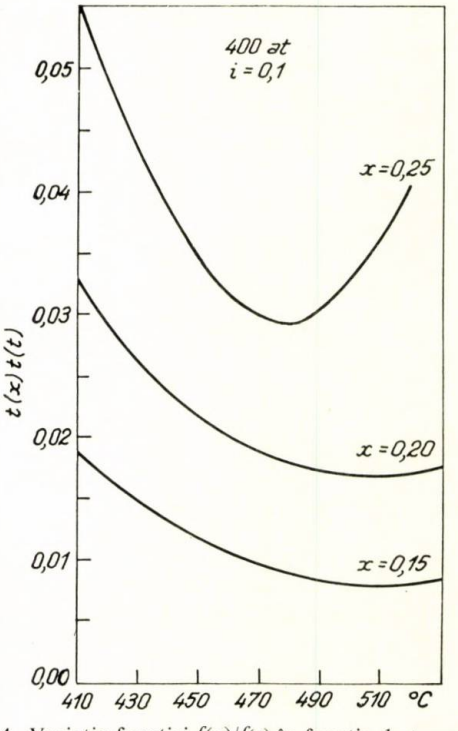


Fig. 4. Variația funcției $f(x)/f(t)$ în funcție de temperatură, la 400 at și la un conținut de 10% inert.

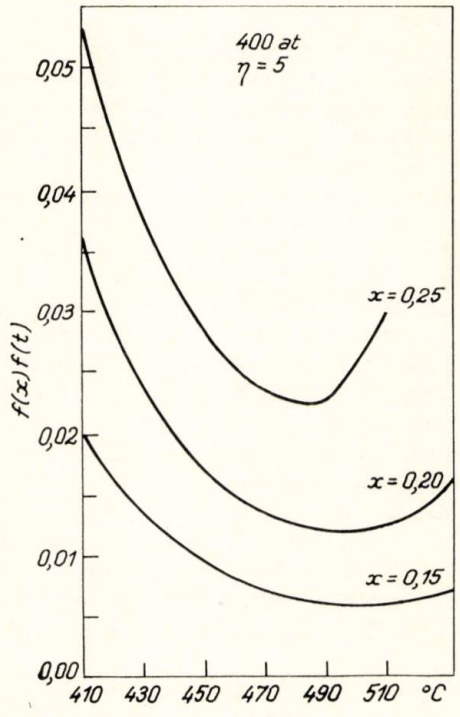


Fig. 5. Variaţia funcţiei $f(x)/f(t)$ în funcţie de temperatură, la 400 at şi la un raport hidrogen : azot = 5.

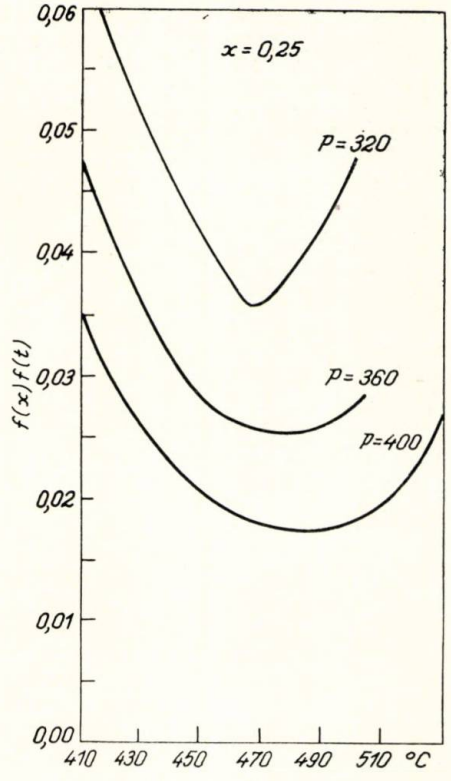


Fig. 6. Variaţia funcţiei $f(x)/f(t)$ în funcţie de temperatură, la $x = 0,25$ şi la presiuni diferite.

— În cazul cînd gazul de sinteză conţine şi gaze inerte, lungimea stratului de catalizator necesară obţinerii aceleiaşi concentraţii de amoniac, ca şi în situaţia fără inert, creşte mult. Această creştere este

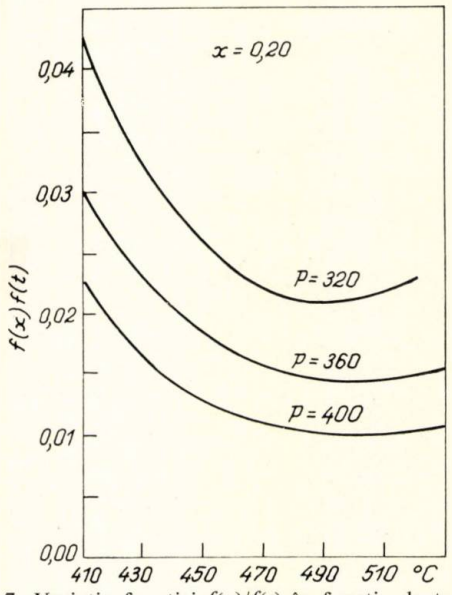


Fig. 7. Variaţia funcţiei $f(x)/f(t)$ în funcţie de temperatură, la $x = 0,20$ şi la presiuni diferite.

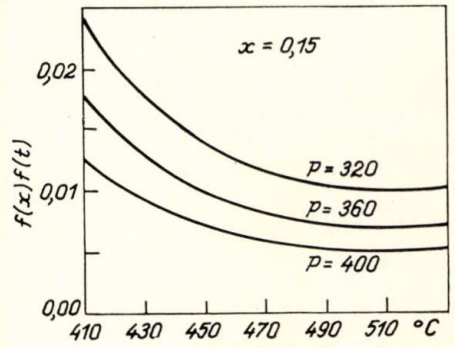


Fig. 8. Variaţia funcţiei $f(x)/f(t)$ în funcţie de temperatură, la $x = 0,15$ la presiuni diferite.

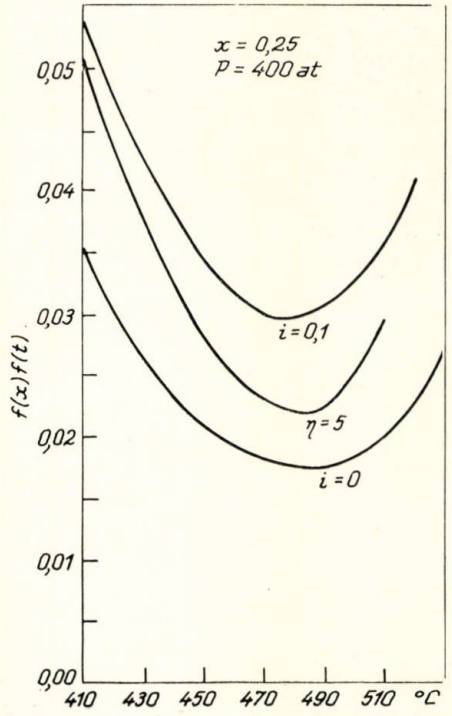


Fig. 9. Variaţia funcţiei $f(x)/f(t)$ în funcţie de temperatură la 400 at, x=0,25 şi compoziţii diferite ale gazului.

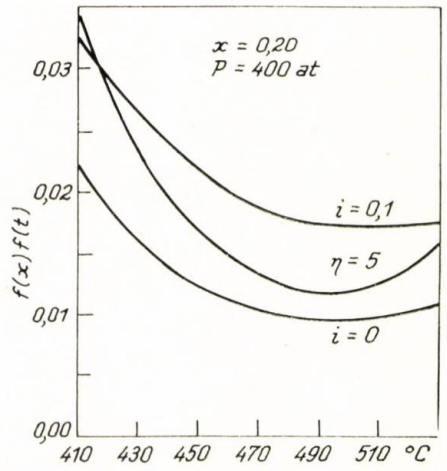


Fig. 10. Variația funcției $f(x)/f(t)$ în funcție de temperatură, la 400 at, $x = 0{,}20$ și compoziții diferite ale gazului.

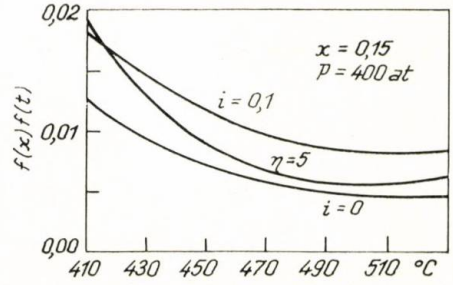


Fig. 11. Variația funcției $f(x)/f(t)$ în funcție de temperatură, la 400 at, $x = 0{,}15$ și compoziții diferite ale gazului.

mai pronunțată pentru concentrațiile mai ridicate de amoniac. Temperaturile optime în acest caz nu se modifică sensibil față de situația fără inert (fig. 3—4).

— În cazul cînd raportul azot-hidrogen nu este cel stoichiometric, temperaturile optime rămîn practic neschimbate față de situația anterioară. În cazul unui raport hidrogen—azot egal cu 5, deci mult mai mare decît cel stoichiometric, lungimea stratului de catalizator necesar obținerii unei concentrații date de amoniac este mai mare decît în situația fără inert, dar este mai mică decît în situația cu 10% gaze inerte (fig. 9—11).

— La concentrația dată de amoniac, creșterea presiunii deplasează temperaturile optime spre valori mai ridicate (fig. 6—8). Această deplasare este cu atît mai importantă, cu cît concentrația de amoniac este mai ridicată.

— Respectarea temperaturii optime este cu atît mai importantă, cu cît presiunea de lucru este mai coborîtă și concentrațiile de amoniac sînt mai ridicate.

— Din cele expuse rezultă că metoda indicată pentru calculul straturilor de catalizator este simplă, ușor utilizabilă pentru toate tipurile constructive ale reactoarelor de sinteză. Metoda este intuitivă, graficele o dată trasate, se poate urmări foarte ușor efectul factorilor de exploatare asupra temperaturii optime și a productivității reactorului.

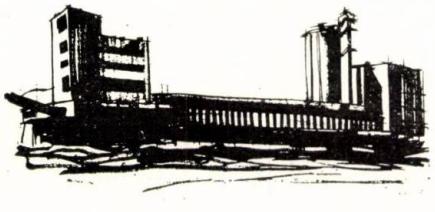
Aplicarea metodei presupune cunoașterea cu exactitate a constantei de viteza K_{450} și a variației acesteia cu temperatură. S-a considerat că energia de activare sub 450°C este de 45 000 kcal/mol, iar peste 450°C este de 35 000 kcal/mol.

Notații

l — lungimea stratului de catalizator, m;
G — viteza gravimetrică a gazului, kg/m² · h;
ρ_0 — densitatea amestecului de gaz considerînd amoniacul disociat, kg/m³;
P — presiunea de lucru în atmosfere;
K_{450} — constanta de viteză la 450°C;
$f(x)$ — relație definită prin ecuația (3);
$f(t)$ — relație definită prin ecuația (5);
L^2 — relație definită prin ecuația (4);
x_e — fracția molară de echilibru al amoniacului;
x — fracția molară a amoniacului;
T — temperatura absolută, °K;
E — energie de activare;
R — constanta gazelor, (1,986 Kcal/Kmol.°K);
b — coeficient definit prin ecuația (8);
c — coeficient definit prin ecuația (12);
i_0 — fracția molară a gazelor inerte;
η — raportul hidrogen-azot.

Bibliografie

1. Ganz, S. N.: Teoreticeskie osnovi i tehnologhia sinteza ammiaka, Kiev, 1969.
2. Nielsen, A.: An investigations on promoted iron catalyst for the Synthesis of ammonia Gillerup Forlag, 1968.
3. Kjaer, H.: Calculation of ammonia converts on an electronic digital computer. Akademik Forlag, Copenhagen. 1963.
4. Tiklis, D. S., Kulikova, A. I.: Himiceskaia Termodinamika nr. 3., 1950, p. 20.



D. Turtoi

Obţinerea reactivilor şi chimicalelor fine prin purificarea produselor tehnice cu ajutorul schimbului ionic

Reactivii şi chimicalele fine se pot obţine, în general, prin sinteză directă sau prin purificarea produselor tehnice. Sinteza presupune utilizarea unor materii prime de puritate suficient de ridicată pentru a asigura calitatea produsului finit sau purificarea produselor obţinute. Deci, şi în acest caz se impun operaţii de purificări. În practica curentă se folosesc în acest scop operaţii de purificare chimică, cristalizarea, adsorbţia pe cărbune activ, distilarea. Printre procedeele insuficient studiate şi practic prea puţin folosite pentru obţinerea reactivilor şi chimicalelor fine, se află purificarea prin schimb ionic.

În această lucrare se prezintă unele generalizări asupra rezultatelor obţinute la purificarea avansată a produselor tehnice prin schimb ionic. În acest caz apar unele probleme specifice obţinerii reactivilor şi chimicalelor fine, cum ar fi: puritatea schimbătorilor de ioni, natura produsului tehnic şi a impurităţilor, concentraţia soluţiilor supuse purificării, gradul de purificare urmărit etc.

Pentru a uşura sistematizarea materialului experimental se va discuta purificarea pe exemplul purificării unor produse tehnice de o singură impuritate (ioni clor sau sulfat).

Schema generală adoptată este:

$$N\ MeSO_4 + n\ MeCl_2 + M\ R_2SO_4 \rightleftarrows (N + n)\ MeSO_4 + (M-n)R_2SO_4 + 2nRCl \quad (1)$$

Răşina schimbătoare de ioni, saturată cu anionul produsului supus purificării, îl schimbă pe acesta cu anionul impurităţii, însă, în cele mai multe cazuri, reacţia de schimb fiind reversibilă, o cantitate oarecare de anionit rămîne la forma iniţială.

1. Puritatea şi stabilitatea schimbătorilor de ioni

Utilizarea răşinilor schimbătoare de ioni şi a ioniţilor anorganici la separarea avansată a impurităţilor din soluţii este limitată de stabilitatea lor chimică şi mecanică. Din această cauză, schimbul ionic nu se poate aplica la purificări de soluţii care conţin acizii azotic, formic şi acetic, chiar în stare diluată, hidroxizii metalelor alcaline şi alcalino-teroase, bromaţii, iodaţii, bicromaţii, permanganaţi, perhidrolul, clorul liber şi alte substanţe care favorizează ruperea macromoleculelor ionitului. Descompunerea chimică a ionitului nu numai că produce o micşorare a capacităţii de schimb, ci duce şi la impurificarea soluţiei cu o parte din ionit, care trece în soluţie, în suspensie sau în stare coloidală [1].

Distrugerea mecanică a răşinilor schimbătoare de ioni favorizează trecerea impurităţilor cu caracter metalic (fier, cupru, crom ş.a.) din granulele de răşină în soluţie şi formarea diferiţilor complecşi între produsele de descompunere şi impurităţi, care se vor găsi apoi în efluent. Din această cauză se recomandă folosirea unei granulaţii minime a schimbătorilor de ioni de 0,3—0,5 mm [2].

La purificarea avansată a substanţelor nu se recomandă folosirea răşinilor ionitice păstrate îndelungat în stare uscată, în contact cu aerul, îndeosebi în cazul cînd acestea se găsesc sub forma hidrogenică, respectiv, oxidrilică. Astfel de răşini posedă pori cu dimensiuni reduse, granule parţial sfărîmate şi în timpul utilizării încep să elibereze în soluţie cantităţi însemnate de ioni Fe^{3+} şi de alte impurităţi [3].

Ioniţii tehnici conţin impurităţi provenite din materiile prime sau din substanţe cu grad scăzut de polimerizare şi care nu au intrat în reacţia de polimerizare sau de policondensare. Aceste impurităţi, cu timpul, trec în soluţiile cu care se contactează ionitul şi le impurifică.

Stabilitatea chimică şi mecanică a răşinilor schimbătoare de ioni scade puternic cu creşterea temperaturii. Peste 30°C, creşte puternic hidroliza, în special în mediu alcalin; se schimbă gradul de gonflare, de peptizare şi de spargere mecanică a granulelor [2]. Din această cauză, purificarea prin schimb ionic a substanţelor se poate realiza numai la temperaturi de 18—25°C sau mai coborîte.

Toate răşinile ionitice tehnice conţin, pe lîngă produse organice cu greutate moleculară relativ mică, rezultate din sinteză, şi impurităţi ale cationilor metalelor (Fe, Ti, Pb, Cr, Cu, Ni ş.a.). Aceste impurităţi se găsesc incluse în granulele răşinii la sinteza din materii prime tehnice, din stabilizatorii de emulsie şi ca rezultat al coroziunii aparaturii. Astfel, răşinile ionitice KY-2 şi AV-17 conţin $2{,}5 \cdot 10^{-3}$—$2 \cdot 10^{-2}$% impurităţi de fier. Spălarea ionitului gonflat în condiţiile dinamice cu acid clorhidric 5—10% de calitate c.p., timp de 10—16 ore, micşorează conţinutul de fier la $1 \cdot 10^{-4}$ în anionitul AV-17 şi la $5 \cdot 10^{-5}$% în cationitul KY-2 [4]. Prezenţa fierului şi a metalelor grele în răşini accelerează descompunerea lor datorită autooxidării [2].

Pentru purificarea răşinilor schimbătoare de ioni tehnice de impurităţi se recomandă tratarea prealabilă a răşinii cu acid clorhidric 5—20%, urmată de spălarea atentă cu apă deionizată pînă la dispariţia ionilor clor. Apoi, ionitul se spală cu acetonă şi, în continuare,

cu o soluție de cupferonă în alcool metilic. Indepărtarea cupferonatului de fier format se face prin spălarea alternativă repetată cu alcool metilic și acetonă [4].

Pentru păstrarea unei înalte purități a rășinii ionitice se recomandă înlocuirea regenerării clasice cu soluții de electroliți prin regenerare electrolitică [4—6].

Purificarea avansată a substanțelor cu ajutorul schimbului ionic se poate realiza actualmente și prin folosirea de ioniți cu puritate avansată și deosebit de rezistenți mecanic și chimic. Dintre astfel de rășini, care au dat rezultate practice deosebit de bune, se pot menționa Amberlite 200 și Dowex 50W.

Rezultatele obținute în acest studiu au confirmat datele din literatură privind importanța purității rășinilor schimbătoare de ioni. Practic, s-a realizat o separare satisfăcătoare a impurităților de natură organică din soluția purificată, prin tratarea acesteia cu cărbune activ marca C.F.-1.

Impuritățile sub formă de ioni metalici provenite din rășina schimbătoare de ioni s-a constatat că scad cu creșterea numărului de cicluri de folosire a rășinii. Practic, după 10—15 cicluri, aceste impurități devin neînsemnate. Din această cauză, se recomandă ca utilizarea rășinilor ionitice la purificarea substanțelor să se facă în mod diferit, în funcție de durata folosirii lor: în prima perioadă se vor folosi pentru purificări nu prea avansate, în care cantitatea de impurități provenite din rășină să fie de ordinul limitei de puritate a produsului purificat, și abia după circa 15 cicluri de folosire se vor folosi pentru purificări avansate.

2. Natura produsului tehnic și a impurităților

Multitudinea de factori care influențează asupra selectivității schimbului ionic conduce la faptul că, de la caz la caz, coeficientul de separare a ionilor poate varia în limite foarte largi, căpătînd valori de la unitate la valori foarte ridicate. Pentru stabilirea posibilității purificării eficiente a unei soluții de impurități, anionii se pot dispune în serie, în conformitate cu creșterea energiei de legătură a acestora cu majoritatea ioniților, ceea ce arată ordinea de schimb al ionilor [2, 4, 5]:

$$F^- < HCO_3^- < Cl^- < Br^-, I^-, CH_3COO^-, MnO_4^{2-} < PO_4^{3-} < AsO_4^{3-} < NO_3^- < CrO_4^{2-} < SO_4^{2-} < OH^- \quad (2)$$

Acizii pot forma seria:

$$H_2CO_3 < HCH_3COO < HCl < \text{ac. oxalic} < \text{ac. tartric} < \text{ac. citric} \quad (3)$$

Valoarea coeficientului de separare va fi cu atît mai ridicată, cu cît ionii respectivi vor fi mai depărtați în cadrul seriilor.

În laborator s-a studiat purificarea prin schimb ionic a peste 20 de produse. În afara celor cuprinse în tabela 1, s-a studiat purificarea $MnSO_4$, $NiCl_2$, $Co(CH_3COO)_2$, NaCl, acizii citric și oxalic etc. Analiza rezultatelor obținute conduce la constatarea existenței a trei situații distincte în care se produce purificarea, și anume:

a. Ionii care constituie impuritatea se reține mult mai bine decît ionii cu aceeași sarcină ai produsului principal. Acesta este cazul clorurii de calciu, care se

Tabela 1

CARACTERISTICI ALE UNOR PRODUSE CHIMICE PURIFICATE PRIN SCHIMB IONIC

Nr. crt.	Produsul	Limita de puritate pt. ioni Cl^- la calitatea p.a., %	Solubilitatea g/100 g apă la 20°C	Concentrația maximă pt. purificarea ionitică g/100 g apă	Metode actuale de purificare
1	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,001	29,8	25	— sinteză — chimică — cristalizare
2	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,001	27,3	25	— sinteză — chimică — cristalizare
3	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0,002	26,7	25	— sinteză — chimică — cristalizare
4	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	0,001	21,6	20	— recristalizare
5	NH_4SCN	0,005	63	50	— chimică — recristalizare
6	$H_2C_2O_4$	0,001	9,5	6	— cristalizare
7	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ *	0,050	74,5	50	— cristalizare

* Limita de puritate se prezintă pentru ioni SO_4^{2+}

purifică de ioni sulfat. Ionii sulfat reținîndu-se selectiv, se ajunge la un grad ridicat de saturare a rășinii cu acești ioni, eficacitatea și profunzimea purificării fiind maxime.

b. Ionii-impuritate și ai produsului principal sînt dispuși alăturat în seriile de afinitate. În acest caz, eficiența purificării scade, în final rășina este saturată cu ambii ioni în cantități de același ordin de mărime. Acesta este cazul purificării acidului oxalic de urmele de ioni de clor.

c. Ionii-impuritate se rețin cu mult mai slab decît ai produsului principal. În acest caz, purificarea prin schimb ionic se realizează mult mai greu. Acesta este cazul sulfaților de nichel, cupru și aluminiu de urmele de ioni clor, pentru a căror purificare trebuie luate măsuri speciale, cum ar fi: utilizarea unor ioniți speciali sau creșterea raportului înălțime/diametru al coloanelor. Literatura [4] recomandă utilizarea unor rapoarte care ajung la 50—60, însă în acest caz crește puternic pierderea de presiune în coloană și se ivesc complicații în exploatare. Practica a arătat că pentru astfel de purificări se obține o eficiență tehnico-economică satisfăcătoare numai în cazul în care nu se contează pe un grad mare de purificare sau impuritățile existente în produsul inițial nu depășesc cu mult limitele admise pentru produsul purificat.

3. Concentrația soluțiilor supuse purificării

Stabilirea concentrației optime a soluțiilor supuse purificării prin schimb ionic este deosebit de importantă din punctul de vedere al eficienței purificării. Utilizarea unor soluții cît mai concentrate este impusă de dificultățile de manevrare a unor volume mari de soluții diluate, de creșterea posibilităților de impurificare prin manevrare și de diminuarea fazei de concentrare prin evaporare, pentru obținerea produsului cristalizat.

Concentrația soluțiilor este limitată de doi factori. În primul rînd, la creșterea concentrației crește și viscozitatea, ceea ce duce la o filtrabilitate scăzută prin masa ionitică. În al doilea rînd, concentrația ridicată a soluției poate duce la complicații în ceea ce privește eficacitatea purificării, datorită unor procese de desolvatare a ionilor, a adsorbției sărurilor neutre etc.

Creșterea concentrației soluției influențează și momentul străpungerii coloanei (fig. 1). Se constată că la creșterea concentrației soluției, străpungerea coloanei de schimb ionic fiind mai rapidă, se obține o cantitate mai mică de substanță purificată.

În tabela 1 sînt prezentate concentrațiile maxime la care s-a realizat purificarea prin schimb ionic. Se observă că valorile sînt destul de mari și apropiate de concentrația de saturare.

4. Gradul de purificare

S-a arătat la punctul 2 că nu în toate cazurile se poate atinge o valoare satisfăcătoare a gradului de purificare prin schimb ionic, în condiții tehnico-economice avantajoase.

În produsele tehnice conținutul de impurități este de ordinul unui procent. Din tabela 1 se constată că pentru calitatea p.a. este nevoie de o scădere a

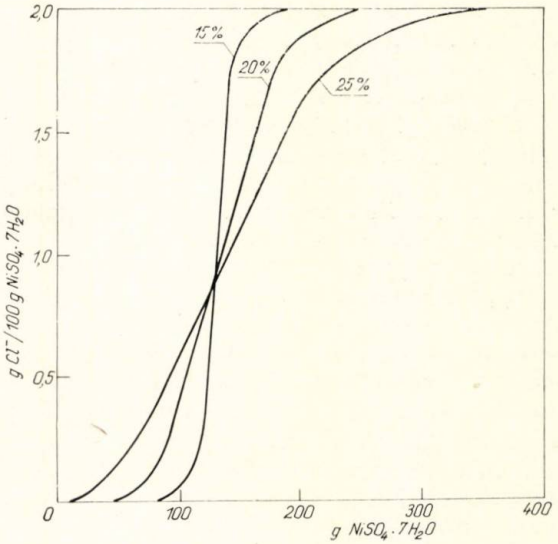


Fig. 1. Purificarea sulfatului de nichel tehnic, în funcție de concentrația soluției, pe Kastel A-300.

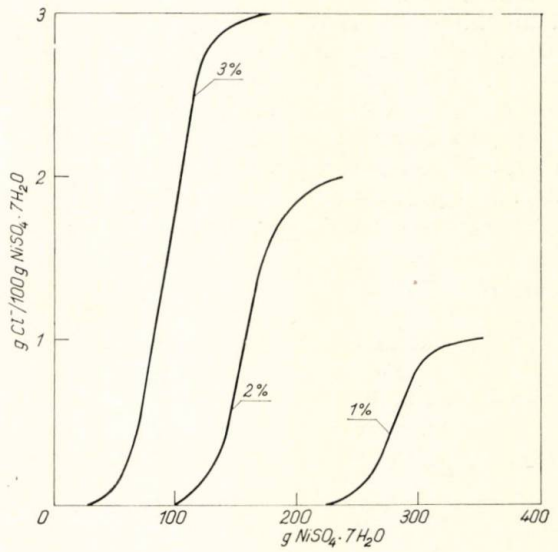


Fig. 2. Purificarea sulfatului de nichel tehnic, în funcție de concentrația clorului din materia primă, pe Kastel A-300 (concentrația soluției 12%).

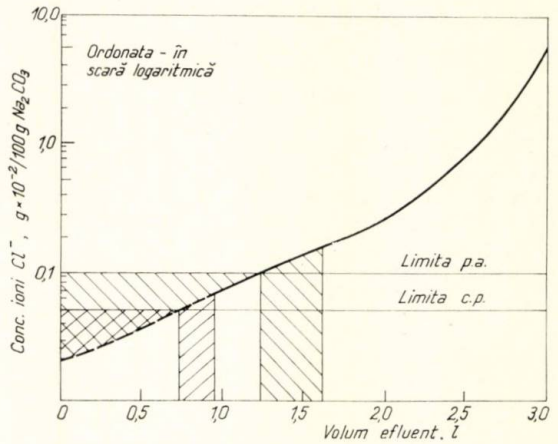


Fig. 3. Purificarea carbonatului de sodiu tehnic de ionii clor pe Vionit AT—1 (concentrația soluției de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$—16,7%).

conținutului de impurități pînă la ordinul miimilor de procent. Aceasta înseamnă că, de obicei, pentru obținerea reactivilor și chimicalelor fine, gradul de purificare este de ordinul 10^3. Acest lucru impune ca, de la caz la caz, să se studieze amănunțit purificarea, pentru a se realiza condiții optime.

În figura 2 se prezintă rezultatele purificării unor sortimente de sulfat de nichel tehnic cu conținut diferit de ioni clor. Se observă că cu cît gradul de puritate al produsului tehnic este mai mic, cu atît mai repede se produce străpungerea coloanei și, deci, se obține o cantitate mai mică de substanță purificată. Din această cauză, este indicat să se continue purificarea și după străpungerea coloanei de schimb ionic pînă la saturarea rășinii. Efluentul sărăcit în impurități se va introduce într-un nou ciclu de purificare, obținîndu-se o eficacitate maximă.

Pentru obținerea unui produs cu limita de puritate dată, colectarea efluentului nu se va efectua numai pînă la străpungerea coloanei. Din figura 3 se observă că la atingerea concentrației corespunzătoare limitei de puritate pentru produsul de calitate „chimic pur", respectiv „pentru analiză" din efluent, conținutul total de impurități din efluentul omogenizat este inferior limitei. De aceea, se mai poate colecta încă un volum oarecare de efluent cu limita de impurități depășită, care, adăugată la primul volum colectat, va conduce la un conținut mediu de impurități, conform limitelor admise. Practic, analiza efluentului nu se va efectua direct la ieșirea din coloană, ci în vasul de acumulare a acestuia, după omogenizare.

Concluzii

Studiul utilizării schimbului ionic la purificarea produselor chimice tehnice pentru obținerea calității reactiv a condus la următoarele concluzii:

1. Utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni de calitate tehnică poate constitui o sursă de impurificare a produsului supus purificării. Impuritățile de natură organică se pot separa în mod eficient din efluentul purificat, prin tratarea acestuia cu cărbune activ. Pentru a evita impurificarea cu produse de natură anorganică, se vor folosi rășini schimbătoare de ioni, care au fost deja folosite în circa 15 cicluri complete și, după posibilități, se va folosi regenerarea electrochimică.

2. Pentru stabilirea prealabilă a posibilității de purificare prin schimb ionic este necesar să se țină cont de dispunerea în seriile de afinitate a ionilor impurității și ai produsului principal.

3. La stabilirea concentrației optime a soluției supuse purificării trebuie să se ia în considerație, pe de-o parte, dificultățile tehnologice legate de prelucrarea unor volume mari de soluții diluate și, pe de altă parte, apariția unor dificultăți în realizarea schimbului ionic, cum ar fi viscozitatea ridicată a soluțiilor, desolvatarea ionilor, străpungerea mai rapidă a coloanelor.

4. Pentru folosirea intensă a rășinilor schimbătoare de ioni în fiecare ciclu de purificare, colectarea efluentului în scopul obținerii unei anumite calități de puritate se va efectua și după străpungerea coloanei, astfel încît soluția omogenizată să corespundă condițiilor de puritate. În continuare, efluentul se colectează pînă la saturarea coloanei și se introduce într-un nou ciclu.

Bibliografie

1. Helferich, F. Ionenaustauscher, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim Bergstr. 1959, Ed. l. rusă: „Ioniti, osnovi ionnovo obmena", Izd. In. Lit., Moscova, 1962, p. 144, 384, 403.
2. Griessbach, R. Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Akademie Verlag Berlin, 1957; Ed. l. rusă: „Teoria i practica ionnovo obmena" Izd. In. Lit., Moscova, 1963.
3. Alexandrova, L. V. și colab., în „Teoria i practica primenenia ionoobmennîh materialov", Izd. ANSSSR, 1955, p. 25.
4. Stepin, B. D. și colab. Metodi polucenia osobo cistih neorganiceskih vescestv, Izd. Himia, Leningrad, 1968, p. 185–229.
5. Ionescu, D. T. Schimbători de ioni, Ed. a II-a, Ed. tehnică, București, 1964.
6. Gnusin, N. P., Grebeniuk, V. D. și Pevnițkaia, M V. Elektrohimia ionitov, Izd. Nauka, Novosibirsk, 1972.

● ● ●

BREVET nr. 54.894

Dosar nr. 65.661 C.I.B.: A 61 k 21/02
Data înregistrării: 21.01.1971 C 12 d, 9/00
Data publicării: 30.09.1972 Cl.: 30 h, 2/03

Autori: ing. Gheorghe Ceacoscki 30 h, 6
ing. Sabin Ionescu C.Z.U.: 577.16
ing. Veniamin Munteanu Titular: Fabrica de antibiotice — Iași
ing. Oltea Coman
ing. Aurel Mihalache
ing. Evghenia Ursescu, Iași

Procedeu de purificare a vitaminei B_{12}

Invenția se referă la un procedeu de purificare a vitaminei B_{12} pe schimbători de ioni, ceea ce face posibilă cristalizarea directă.

Se cunosc numeroase procedee de purificare a concentratelor apoase de vitamine B_{12}, cum ar fi purificarea cu ajutorul solvenților singuri (metanol) sau succedați de trecerea pe adsorbanți (bentonita, pămînt de diatomee, Al_2O_3), purificarea cu cărbune sau prin cromatografie, ori cu rășini schimbătoare de ioni. Aceste procedee conduc la randamente scăzute de maximum 72%., altele comportă dificultăți în aplicarea industrială, solvenți scumpi sau nu permit cristalizarea directă.

Invenția de față înlătură dezavantajele arătate prin aceea că se tratează concentratul apos de vitamina B_{12} cu un volum egal de metanol, iar amestecul se trece prin strat mixt compus dintr-un cationit (Lewatit KSN sau Wofatit KPS 200) și un anionit (Alasion AW_2) după care urmează eluarea cu amestec de metanol — apă 50% și cristalizarea directă cu cetone (acetonă).

Avantajul prezentat de invenție este realizarea cristalizării directe și randamente de 75%.

I. Ciolan

Contribuţie la modelarea matematică a procesului de obţinere a etilenei prin piroliza benzinelor

Creşterea vertiginoasă a consumului de etilenă din ultimii 15 ani a dus la punerea în funcţiune a unor instalaţii specializate, cu materii prime:

— etan, acolo unde este disponibil în cantităţi mari, cu debit stabil, ieftin şi pe o arie restrînsă, de exemplu lîngă rafinăriile mari;

— benzine, în restul instalaţiilor actualmente în funcţiune;

— produse grele din petrol, mai greu de valorificat altfel, în perspectivă.

Oricare ar fi materia primă, instalaţiile de fabricare a etilenei sînt complexe şi au capacităţi de producţie mari, de sute de mii de tone anual.

În consecinţă, atît pentru operarea corectă şi sigură, cît şi pentru mărirea randamentului de fabricaţie, este justificată conducerea procesului de fabricaţie a etilenei cu un calculator cifric de proces. Acesta utilizează dispozitive de preluare a informaţiei din instalaţie şi de execuţie a deciziilor produse de calculator.

Asemenea instalaţii de optimizare au fost puse în funcţiune de cîţiva ani, cu rezultate pozitive, în mai multe locuri în lume.

Conducerea cu calculatorul a oricărui proces de fabricaţie necesită, în afară de dispozitivele şi aparatele adecvate, şi un număr apreciabil de programe de calcul, dintre care un rol direct îl au cele care conţin:

— relaţii între variabilele procesului de optimizat;

— restricţii pentru valorile acestor variabile;

— relaţii pentru calculul regimului optim de funcţionare a instalaţiei în raport cu un criteriu cu caracter economic dat; funcţia de *profit* sau scop;

— modul de optimizare.

Elaborarea unui model matematic de proces se bazează întotdeauna pe următoarele:

a) viteza de calcul al computerului;

b) nivelul cunoaşterii cantitative a procesului;

c) disponibilul de date experimentale şi posibilitatea urmăririi rapide prin analize fizico-chimice a procesului.

Aceste considerente pot fi reprezentate, de exemplu, într-o diagramă ternară, ca în figura 1.

Punctul $M_{(a, b, c)}$ figurează un model elaborat pe baza cunoaşterii procesului în proporţia (*b*) şi pe uşurinţa de a dobîndi date experimentale în proporţia (*c*). Acest model presupune utilizarea unui calculator cu o viteză minimă de calcul (*a*).

Există, evident, situaţii cînd nu se poate construi un model; pe diagrama din figura 1 în acest caz, suma coordonatelor nu ajunge la 100%; completarea se face prin îmbunătăţirea situaţiei la cel puţin unul din punctele (*a*, *b*, *c*) menţionate.

Pornind din *M*, prin acumularea, în timp, de noi date experimentale sau de mijloace de măsurare de noi variabile ($c \rightarrow c'$) şi prin acumularea de noi cunoştinţe teoretice ($b \rightarrow b'$), se pot elabora noi modele, intermediare, pînă la (M'), cu reducerea corespunzătoare a solicitării calculatorului şi (sau) abordarea de noi obiective, de nivel şi complexitate superioare. În linii mari, aceasta este tocmai metoda de elaborare a modelelor complexe pe baza asamblării şi corelării de modele mai simple.

Modelarea pirolizei benzinelor

În figura 2 este schematizată instalaţia de fabricaţie a etilenei, prin piroliza benzinelor.

Din această instalaţie, în cele ce urmează, va fi luat în consideraţie cuptorul de piroliză în care se găseşte o serpentină formată din trei secţiuni. Prima serveşte la vaporizarea benzinei înainte de amestecarea cu abur, a doua la preîncălzirea amestecului de abur-vapori de benzină. Ambele sînt plasate în zone de convecţie a cuptorului. A treia secţiune, aşezată în zona de radiaţie, continuă încălzirea amestecului la 800—850°C şi constituie şi zona de reacţie, endotermă. Gazele rezultate din piroliză sînt răcite şi apoi separate.

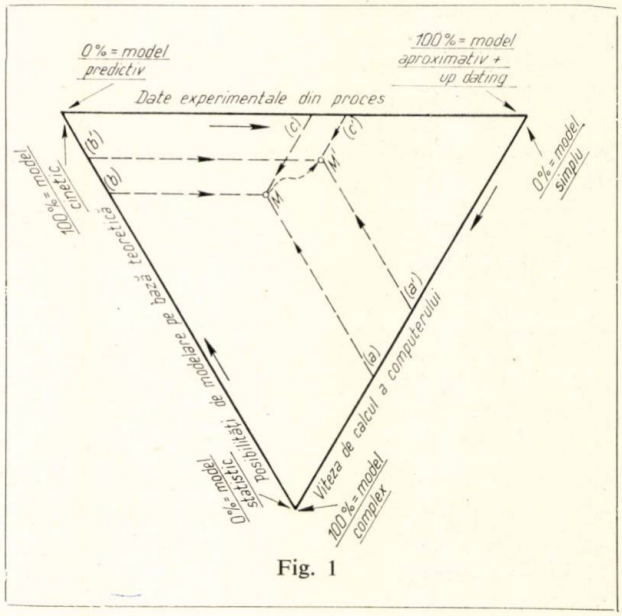


Fig. 1

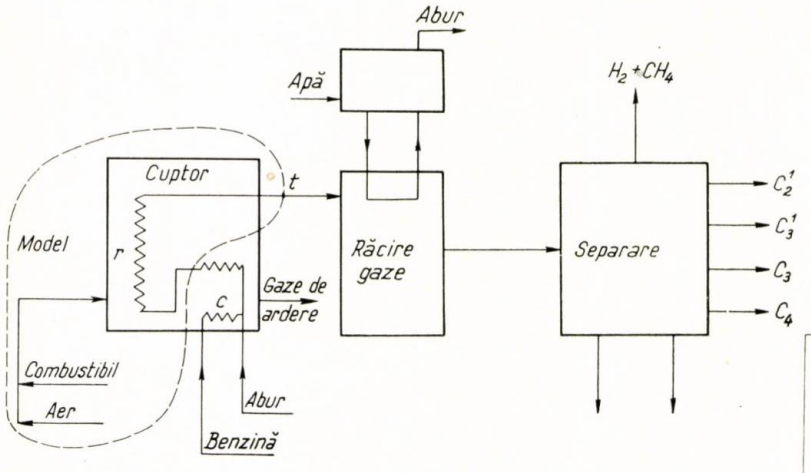


Fig. 2

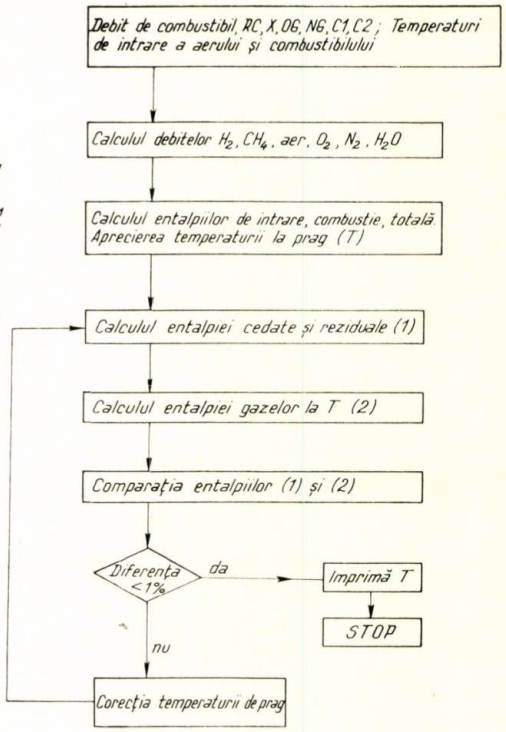


Fig. 3

Modelarea presupune, în primul rînd, delimitarea *obiectului modelului.*

În cele ce urmează, obiectul modelului este locul în care are loc piroliza propriu-zisă și sursa termică corespunzătoare.

Linia punctată din figura 2 precizează limitele:

a. Intrarea amestecului combustibil-aer, în proporție presupusă constantă. Debitul de combustibil este *o variabilă independentă controlabilă* determinantă pentru întregul regim de funcționare a cuptorului. Temperatura aerului și combustibilului sînt *variabile independente necontrolabile.*

b. A doua limită se consideră pereții cuptorului și ieșirea gazelor de ardere din zona de radiație, avînd ca variabile debitul, compoziția și temperatura în punctul de trecere spre zona de convecție.

Compoziția depinde de temperatura din zona de radiație a cuptorului, de compoziția combustibilului, care este variabilă independentă necontrolabilă, și de raportul presupus constant aer/combustibil.

Temperatura depinde de compoziția combustibilului și de raportul aer-combustibil, de căldura preluată de serpentină, de entalpia aerului și combustibilului, la intrarea în cuptor, și de pierderile prin pereții cuptorului.

Debitul, în greutate, este considerat egal cu suma (aer + combustibil) de la (a).

c. A treia limită este intrarea amestecului abur-benzină în secțiunea din zona de radiație a serpentinei.

Variabilele aferente acestei limite sînt cele două debite, variabile independente controlabile; în plus, presiunea și temperatura, *variabile dependente.*

Presiunea este egală cu presiune la limita „*t*", plus pierderea de presiune în serpentina din radiație.

Temperatura depinde de debitele menționate și de regimul termic al cuptorului, adică de debitul de combustibil.

d. A patra și ultima limită este ieșirea gazelor de reacție, „*t*",. Acestei limite îi sînt proprii variabilelor debit, presiune, temperatură, compoziție, toate dependente.

Debitul gravimetric este cel de intrare: abur + + benzină.

Presiunea rezultată din presiunea de aspirație spre zona de separare a produselor, plus pierderea de presiune în secțiunea de răcire a gazelor.

Temperatura depinde de diferența dintre căldura disponibilă în urma combustiei și cea preluată de serpentină.

Compoziția depinde de natura benzinei, debitele abur + benzină, temperatura de-a lungul secțiunii din zona de radiație a serpentinei și de presiune.

Comparînd variabilele proprii limitelor stabilite se constată că cele trei debite, de combustibil, abur, benzină, variabile independente controlabile, împreună cu cele necontrolabile, adică temperatura aerului și a combustibilului, presiunea în punctul *t*, compoziția benzinei și a combustibilului, determină toate celelalte variabile menționate.

În ansamblu, se constată că dispozitivul de transformare a benzinei în etilenă și alte produse cuprinde un *spațiu de reacție și o sursă termică.*

Modelarea acestora se face mai întîi separat; după verificare, aceste submodele se cuplează, pe baza bilanțului termic și a cineticii reacției de piroliză.

Modelarea sursei termice

Această modelare constă în stabilirea relațiilor dintre variabilele limitelor (*a*) și (*b*), în scopul determinării regimului termic al cuptorului, adică a temperaturii gazelor de combustie în zona de radiație și a cantității de căldură preluată de țevi.

În figura 3 este prezentată schema unui program de calcul al regimului termic al cuptorului de piroliză. În această figură s-a notat:

RC raportul, mol H_2/molCH_4, în combustibil considerat, format numai din H_2 și CH_4;

X — kg vapori/kg aer uscat din aerul de combustie;

OG — % vol. oxigen în gazele de combustie;
NG — idem azot;
C_1 — idem oxid de carbon;
C_2 — idem bioxid de carbon.

Se constată că este un program de calcul cu iteraţii. Criteriul terminării calculului este corespondenţa dintre entalpia gazelor de ardere şi diferenţa: căldură disponibilă — căldură cedată. Variabila reprezentativă pentru întregul regim termic al camerei de radiaţie, în acest program, este temperatura gazelor de ardere.

Programul foloseşte datele de intrare:

A — debit combustibil, Nm^3/s;
X, OG, NG, $C1$, $C2$ — concentraţii;
TIA — temperatura de intrare în cuptor a combustibilului;
$TIAER$ — temperatura de intrare a aerului pentru combustie în cuptor;
$T2i$, $P2i$ — temperatura, respectiv presiunea de intrare a gazelor în secţiunea din zona de radiaţie, a serpentinei (i);
$T3i$ — temperatura de ieşire a gazelor din secţiunea din zona de radiaţie a serpentinei (i);
RHo — masa specifică a benzinei de alimentare, kg/m^3;
QAi — debit de abur în serpentina (i), kg/s;
QBi — debit de benzină în serpentină (i), kg/s.

Datele de ieşire calculate sînt:

A — debit de combustibil, kg/s;
RC — raport H_2/CH_4 în combustibil;
T — temperatura gazelor de combustie în zona de radiaţie;
AER — debit de aer de combustie necesar, kg/s;
ACH_4 — debit de CH_4 în combustibil, kg/s;
AH_2 — debit de H_2 în combustibil, kg/s.

Calculul acestor din urmă variabile, se face cu relaţiile:

$$U = \frac{OG}{NG} \cdot 3{,}76211 = \frac{\text{aer exces}}{\text{aer total}}$$

$$\beta = \frac{U}{1 - U} = \frac{\text{aer exces}}{\text{aer teoretic}}$$

$$RC = [(2.OG/\beta - C2)/(C1 + C2)] - 3$$

$$ACH_4 = [A/(RC + 1)] \cdot 0{,}7139$$

$$AH_2 = [A/RC + 1)] \cdot RC \cdot 0{,}0899$$

$$A = ACH_4 + AH_2$$

$$a = C1/(C1 + C2)$$

$$AER1 = (\text{Debit vol} \cdot CH_4) \cdot [(4 - a + RC)/2 \cdot 6{,}1856458] =$$

= debit gravimetric de aer de combustie, teoretic, uscat.

$$AER2 = AER1 \quad (1 + \beta) = \text{aer total uscat}$$

$$AER = AER2 \ (1 + X) = \text{aer total umed}$$

Temperatura T se calculează pe baza relaţiei globale:

Entalpie aer şi combustibil la intrare	+	Căldura de combustie	—	Căldura preluată de ţevi + pierderi termice	=	Entalpia gazelor de combustie la prag.

Căldura preluată de ţevi se calculează considerînd că toată benzina reacţionează la temperatura din conducta de transfer a cuptorului şi pe baza analizei cromatografice a produselor pirolizei.

Entalpia gazelor de combustie se calculează pe baza analizei lor volumetrice.

Iteraţiile constau într-o succesiune de încercări de temperaturi, T, urmate de corecţii, pînă se găseşte temperatura la care valorile celor doi membri ai ecuaţiei de mai sus devin egali.

Modelarea spaţiului de reacţie

Această modelare urmăreşte să producă un instrument de calcul al *randamentului optim în etilenă.*

În acest scop, se consideră benzina, formată din componenţii $i = 1 \ldots m$, care în cursul pirolizei trece în amestecul de componenţi $j = 1 \ldots n$.

Se poate forma un tablou:

i \ j	1	2	.....	n
1	Ω_{11}			Ω_{14}
2	Ω_{21}			
.				
.				
.				
m	$\Omega_{m,2}$			Ω_{mm}

în care prin $\Omega_{i,j}$ se notează randamentul în produs j, format din componentul i al benzinei iniţiale.

Dezvoltarea relaţiilor de calcul pentru diverşi $\Omega_{i,j}$ constituie, de cîţiva ani, obiectul unor cercetări minuţioase.

Pentru modelarea propusă, interesează în ultimă instanţă

$$\Omega_k = \sum_i \Omega_{ik} = e_t$$

în care:
k = numărul de ordine al etilenei.

Mai departe se notează cu e_t acest randament.

Cinetica formării etilenei din benzină este atît de complicată încît este greu de reprezentat exact prin relaţii cantitative.

În continuare se ia în consideraţie următoarea schemă cinetică simplificată.

benzină $\xrightarrow{V_1}$ etilenă $\xrightarrow{V_2}$ produşi secundari

În această lucrare, ambele reacţii I şi II, se vor considera de ordinul 1.

Notînd benzina nereacţionată la timpul t, cu b_t, se poate scrie:

$$V_1 = -\frac{\mathrm{d}\, b_t \cdot \eta_1}{\mathrm{d}t} = A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot b_t \qquad (1)$$

în care:
η_1 = kg etilenă/kg benzină reacţionată — se presupune constant.
V_1 = viteza de formare a etilenei; kg/kg benzină/s.
A_1, E_1, R = constante
t = timp s.

T = temperatura absolută, °K

$$V_2 = A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} \cdot e_t = \frac{dp}{\eta_{i2} \cdot dt} \qquad (2)$$

în care:

V_2 — viteza de dispariție a etilenei; kg/kg benzină inițială/s;
p — kg produși secundari/kg benzină inițială;
η_{i2} — kg produs secundar/kg etilenă reacționată — se presupune constant;
A_2, E_2 — constante.

Viteza netă de formare a etilenei este:

$$V_1 - V_2 = \frac{d\, e_t}{dt} \qquad (3)$$

iar randamentul, la momentul t al perioadei de reacție de piroliză:

$$e_t = \int_0^t (V_1 - V_2)\, dt \qquad (4)$$

Prin integrarea relației (1) se obține:

$$b_t = \exp\left[-\frac{A_1}{\eta_{i1}} \int_0^t \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) dt\right] \qquad (5)$$

În cazul pirolizei izoterme:

$$b_t = \exp\left[-\frac{A_i}{\eta_{i1}} \cdot t \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)\right] \qquad (6)$$

din relațiile (1), (2) și (3) derivă:

$$\frac{de_t}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{A_1}{\eta_{i1}} \int_0^t e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot dt\right] - A_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT}\right] \cdot e_t \qquad (7)$$

sau:

$$e_t' = \alpha \cdot \exp\left[-\frac{A_1}{\eta_{i1}} \int_0^t e^{-\frac{E_1}{RT}} dt\right] - \gamma \cdot e_t \qquad (7a)$$

în care:

$$\alpha = A_1 \exp\left[-\frac{E_1}{RT}\right]$$

$$\gamma = A_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT}\right]$$

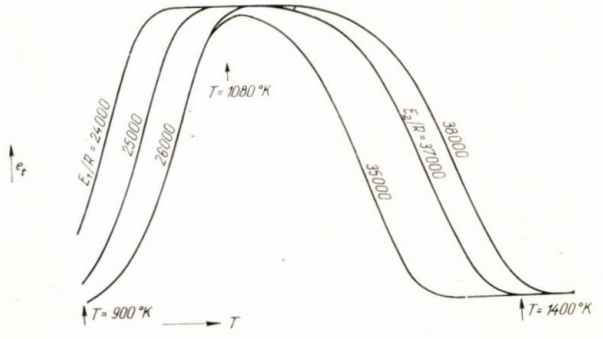


Fig. 4

În cazul pirolizei izoterme:

$$e_t' + \gamma \cdot e_t - \alpha \cdot e^{\beta t} = 0 \qquad (8)$$

în care:

$$\beta = -\frac{A_1}{\eta_{i1}} e^{-\frac{E_1}{RT}} = -\frac{\alpha}{\eta_{i1}}$$

Soluția generală a ecuației diferențiale (8), în care α, β, γ sînt funcții numai de temperatură, este:

$$e_t = C \exp(-\gamma \cdot t) + \frac{\alpha}{\beta + \gamma} \exp(\beta t)$$

întrucît la $t = 0$, $e_t = 0$:

$$e_t = \frac{\alpha}{\beta + \gamma} (e^{\beta \cdot t} - e^{-\gamma \cdot t}) \qquad (9)$$

În figura 4, este reprezentată variația randamentului e_t cu T.

Valoarea constantelor a fost apreciată pe baza indicațiilor din literatură.

Randamentul maxim în etilenă rezultă din:

$$e_t' = \beta \cdot e^{\beta \cdot t_{opt}} + \gamma \cdot e^{-\gamma t_{opt}} = 0$$

sau:

$$t_{opt} = \text{timpul optim de contact} = \frac{\ln\left(-\frac{\gamma}{\beta}\right)}{\gamma + \beta} \qquad (10)$$

Pe de altă parte, timpul de contact este:

$$t = \delta \cdot \frac{P}{T \cdot Q} = \pi \cdot \delta \qquad (11)$$

în care:

δ = constantă
P, Q = presiune, respectiv debit molar de gaze în serpentină,
π = $P/(T \cdot Q)$

Împreună cu (10) se obține:

$$\Pi_{opt} = \frac{\ln\left(-\frac{\gamma}{\beta}\right)}{\delta(\gamma + \beta)} \qquad (12)$$

sau:

$$\left(\frac{P}{T \cdot Q}\right)_{opt} = \frac{\ln\left(-\frac{\gamma}{\beta}\right)}{(\gamma + \beta) \cdot \delta} \qquad (13)$$

și:

$$\left(\frac{P}{Q}\right)_{opt} = T \frac{\ln\left(-\frac{\gamma}{\beta}\right)}{(\gamma + \beta) \cdot \delta}$$

Dacă T este dat, de exemplu dacă se poate lucra la temperatura cea mai ridicată pe care o suportă țevile cuptorului de piroliză, membrul drept fiind o funcție numai de T, iar P o funcție de Q, aceasta din urmă variabilă are o valoare optimă, care se determină cu modelul (13).

Dacă Q este impus, din (13) rezultă *temperatura optimă de lucru.*

Concluzii

Modelarea pirolizei benzinelor pe baza cunoştinţelor actuale este posibilă dacă se fac unele simplificări. În acest fel s-au obţinut relaţii ale căror constante rămîne să fie determinate experimental.

Atît complexitatea relaţiilor de piroliză, cît şi variaţia permanentă a compoziţiei benzinelor în timpul producţiei etilenei, nu îngăduie determinarea exactă a acestor constante pe baze teoretice sau prin încercări de laborator prealabile.

Pe această cale, se pot obţine cel mult valori estimative.

Relaţiile stabilite dau posibilitatea să se calculeze condiţiile optime de lucru. Dacă este dată presiunea şi temperatura maximă admisibilă se poate calcula debitul de amestec de reacţie optim, în sensul randamentul maxim în etilenă.

În ansamblul instalaţiei de producere a etilenei, care cuprinde mai multe cuptoare de piroliză ale căror produse de reacţie sînt preluate de un singur compresor, uzual debitul de benzină/vapori este impus, ca şi presiunea de ieşire din cuptor. În acest caz, relaţia (13) foloseşte la calculul temperaturii optime de ieşire din cuptor a gazelor de reacţie.

Modelul propus mai sus a fost elaborat la Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Utilaj Chimic şi Rafinării, şi urmează să fie completat cu date experimentale la o instalaţie de producere a etilenei prin piroliza benzinelor.

Bibliografie

1. Zdonik, S. B. şi Green, E. J. The Oil a Gas, **1**, 28, noiemb. 1966.
2. Hougen, O., Watson, K. şi Ragatz, R. Chemical Proces Principles J. Wiley, New York, 1956.
3. Simeone, G. A. Spagnola, F. Riv. Comb. **25**, nr. 7/8, 1971.
4. Caso, M. Riv. Combustibili 25, nr. **78**, 1971, p. 295/8.
5. de Blieck, J. L. şi Geosens, A. G. Chem. Ztg **95**, nr. 3, 1971, p. 141.
6. Bueckens, A. şi Froment, G. I/EC – PDD, **7**, nr. 3, 1968, p. 435.
7. Woinsky, S. G. I/EC – PDD – **7**, nr. 4, 1968, p. 529.
8. Kitzen, M. R. şi Well, F. M. CEP, **65**, nr. 7, 1969, p. 71.
9. * * * J. Oil a Gas 3, 1967, p. 76.
10. Youle, P. V. şi Duncanson, L. A. CPE, **5**, 1970, p. 49.
11. Shah, M. J. INAA, 1967.
12. Gimpel, F. CIT, **41**, 9, 1969, p. 533.
13. Dell Eugenio, B. ş.a. Montecatini.
14. Duncanson, A. J. Systems Eng. . **1**, nr. 2, 1970, p. 55.
15. Carapetianţ, M. H. Termodinamica Chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1953.
16. Walker, H. M. Informations chimie, **90**, 91/98, 1970.
17. Savas, E. S. Conducerea cu calculator a proceselor industriale, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

La „Policolor"- Bucureşti, se pun în valoare noi surse de materii prime

Un colectiv de specialişti ai Întreprinderii de lacuri şi vopsele „Policolor" din Capitală a pus la punct un procedeu de recuperare a solvenţilor utilizaţi la spălări, curăţiri, probe de laborator ş.a. Prin distilarea lor se obţin noi cantităţi de solvenţi ce sînt reintroduşi în circuitul productiv intern şi o dispersie de pigmenţi care, prelucrată în instaţiile obişnuite şi condiţionată cu un ados de materii prime, se transformă în lacuri şi vopsele utilizate în scopuri casnice şi în industrie. Dată fiind valoarea scăzută a deşeurilor, cheltuielile de producţie reprezintă aproximativ 15 la sută din cele necesitate de obţinerea unui produs similar din materii prime noi (nefolosite). Avantajele noului procedeu nu se opresc însă la eficienţa economică propriu-zisă. Odată cu reintroducerea în circuitul economic a unor bunuri materiale care pînă acum erau distruse se elimină sursa de poluare pe care o constituiau fumul şi substanţele nocive degajate în atmosfera oraşului, precum şi cheltuielile legate de transportul lor şi supravegherea operaţiei respective.

Se accelerează procesul de modernizare a produselor

De curînd la Combinatul chimic-Făgăraş s-a dat în funcţiune o instalaţie de omogenizare a ingredientelor cu topitură de azotat de amoniu, după ultima fază de concentrare, care are ca efect reducerea consumurilor specifice la materii prime, prin reducerea timpului de contact topitură-ingredient de la 1/2 oră la 10 minute.

În cursul trimestrului I, în urma cercetărilor întreprinse în cadrul secţiei, s-a experimentat obţinerea unui nou produs cu o umiditate maximă de 0,2 la sută, neaglomerabil, cu o rezistenţă mecanică mai mare, necesar industriei noastre.

Premiera la „Colorom" Codlea

A început să producă noua secţie de coloranţi cianurici ai Întreprinderii de coloranţi „Colorom" cu o capacitate de 300 tone anual.

Prin darea în folosinţă a acestui nou obiectiv, industria textilă românească va beneficia de alţi 9 coloranţi reactivi şi 3 coloranţi direct rezistenţi, pentru vopsirea fibrelor de bumbac.

De remarcat este şi faptul că odată cu această premieră secţia „intermediari B" şi-a mărit capacitatea, prin intrarea în fabricaţie a încă doi intermediari pentru producerea coloranţilor cianurici, dintre care acidul bromaminic este produs pentru prima oară în ţara noastră.

„Vionit CS 3"

După schimbătorii de ioni „VIONIT CS 1" şi „VIONIT CS 2" cercetătorii Combinatului chimic-Victoria au obţinut un nou produs „VIONIT CS 3" care are o capacitate de reţinere de 4 ori mai mare faţă de VIONIT CS 1.

Demn de reţinut este şi faptul că el se obţine pe instalaţia existentă, care în urma modificărilor aduse, permite realizarea unei producţii suplimentare de circa 9 milioane lei.

În cadrul combinatului se fac experimentări pentru realizarea unei noi grupe de schimbători de ioni şi anume anioniţii puternic sau slab bazici.

O tehnologie valoroasă

Specialiştii Combinatului petrochimic-Borzeşti au pus la punct tehnologia de fabricaţie a latexului polibutadienic — produs care se aduce pînă acum din import şi se foloseşte la fabricarea copolimerului ABS. În prezent chimiştii din schimburile conduse de maiştrii Dorin Boldur, Ion Iordache, Radu Stoian realizează şarjele experimentale industriale. Prin obţinerea acestui latex se reduce simţitor importul, uzina realizînd o economie anuală de peste 7,5 milioane lei.

P. Baltă

TEORIA CÎMPULUI LIGANZILOR APLICATĂ LA INTERPRETAREA ABSORBȚIEI STICLELOR COLORATE*)

Absorbția luminii de către ionii metalelor tranziționale a fost studiată în ultimii douăzeci de ani, în special, pentru înțelegerea culorii complecșilor. De cîțiva ani, însă, se încearcă să se utilizeze cunoștințele acumulate pentru explicarea colorării sticlelor cu oxizi ai metalelor tranziționale [1].

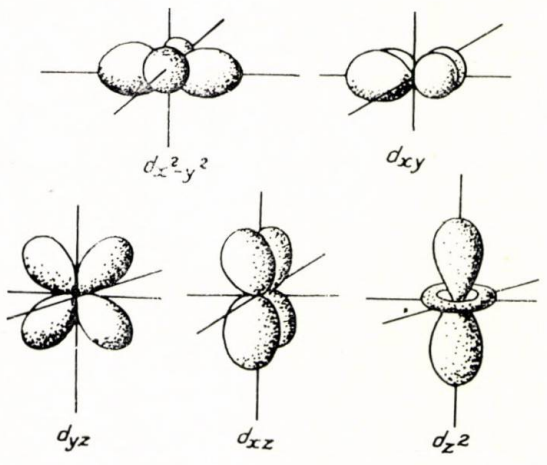


Fig. 1. Reprezentarea schematică a orbitalilor 3d

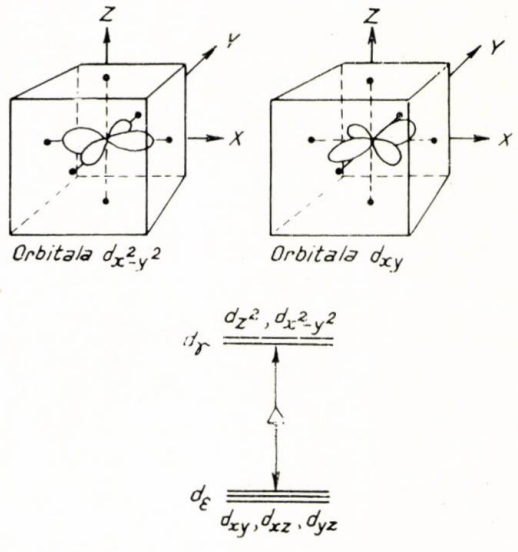


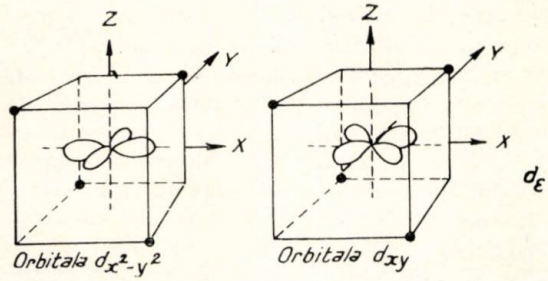
Fig. 2. Explicarea destabilizării orbitalilor 3 d într-un cîmp octaedric.

Tranzițiile în domeniul vizibil al spectrului afectează electronii aflați pe orbitalii 3d, care se reprezintă, de obicei, ca în schemele din figura 1. Sub influența cîmpului liganzilor, nivelurile 3d se scindează în două grupe, de energii diferite. Scindarea se datorește faptului că electronii care ocupă spațiile corespunzătoare lobilor orbitalilor interacționează cu sarcinile de același semn ale liganzilor. Dacă se ia în considerare numai orbitalii $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} atunci, pentru cazul coordinării octaedrice a ionului tranzițional, interacțiunea lor poate fi urmărită cu ajutorul schemei din figura 2, în care poziția liganzilor este marcată prin puncte negre pe fețele cubului. Pentru ca electronii să poată utiliza orbitalul $d_{x^2-y^2}$, aflat la cea mai mică distanță de liganzi, trebuie să aibă o energie mai ridicată decît cea obișnuită. În caz contrar, ei vor prefera orbitalul d_{xy} care are o poziție mai avantajoasă față de liganzi. În felul acesta, orbitalul $d_{x^2-y^2}$ este destabilizat și, împreună cu d_{z^2}, formează grupul de niveluri de energie mai ridicată notat cu d. Diferența de energie dintre cele două grupuri de orbitale, Δ, depinde de intensitatea cîmpului liganzilor.

În cazul coordinării tetraedrice (fig. 3), diferențierea pozițiilor celor doi orbitali față de poziția liganzilor este mai puțin netă. Se poate, totuși, constata că orbitalul $d_{x^2-y^2}$ este într-o poziție mai avantajoasă, așa încît, de data aceasta, va fi destabilizat orbitalul d_{xy}. Valoarea lui Δ este, însă, mai mică în cazul simetriei tetraedrice a liganzilor.

Variația energiei diferitelor niveluri în funcție de intensitatea cîmpului liganzilor se reprezintă sub forma unor diagrame ca cea expusă în figura 4, pentru un ion d^8, cum este, de exemplu, Ni^{2+}. Se observă că față de stările energetice fundamentale, corespunzătoare ionului liber, reprezentate pe ordonată (pentru $\Delta = 0$), sub influența cîmpului liganzilor nivelurile energetice se multiplică. O diagramă mai simplă este cea corespunzătoare ionilor d^9 (Cu^2), prezentată în figura 5. În acest caz, din cele 10 niveluri energetice, care pot fi ocupate de electronii 3*d*, numai unul este liber, așa încît este posibilă numai o singură tranziție reprezentată intuitiv în figura 6. Din figura 5 se poate constata că energia necesară tranziției va fi cu atît mai mare cu cît cîmpul liganzilor va fi mai intens. O dată cu creșterea intensității cîmpului liganzilor se va produce, deci, o deplasare a maximului absorbției spre domeniul radiațiilor mai bogate în energie, adică spre violet. Cu ajutorul acestor diagrame se pot identifica tranzițiile electronice, care se manifestă prin apariția maximelor în spectrele de absorbție ale substanțelor studiate.

* Lucrare comunicată la Conferința de chimia și tehnologia silicaților tehnici și compușilor oxidici, Brașov 9—11 noiembrie 1972.



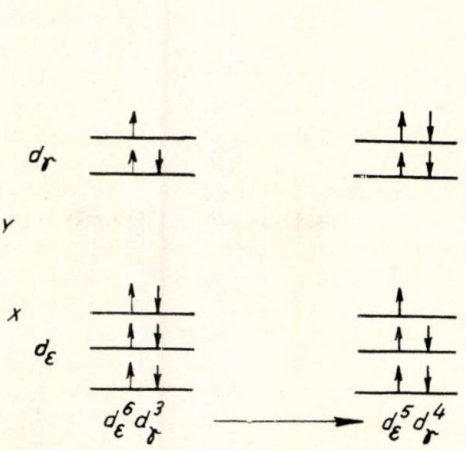


Fig. 6. Tranziția posibilă în cazul unui ion d^9.

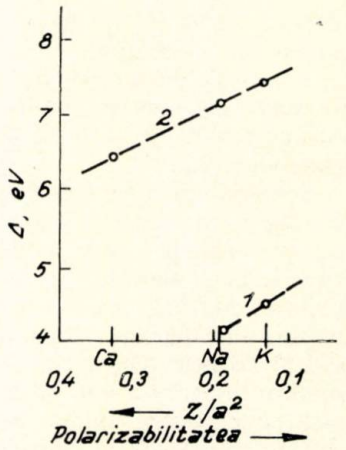


Fig. 7. Variația valorii Δ în funcție de Z/a^2 și polarizabilitate.

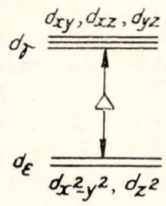


Fig. 3. Explicarea destabilizării orbitalilor 3 d într-un cîmp tetraedric.

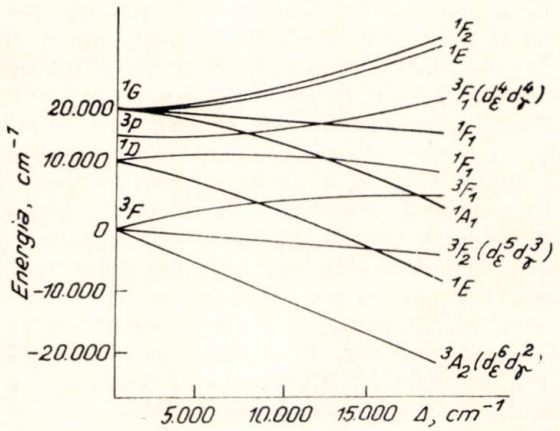


Fig. 4. Diagrama variației energiei nivelurilor 3 d în funcție de Δ pentru ion d^8 (Ni^{2+}).

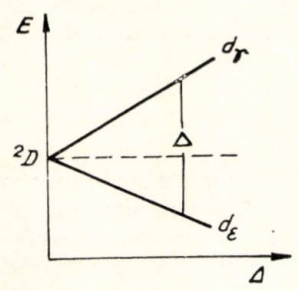


Fig. 5. Diagrama variației nivelurilor energetice în funcție de Δ pentru ion d^9 (Cu^{2+}).

Factorii care influențează cîmpul liganzilor

Intensitatea cîmpului liganzilor depinde de o serie de parametri care au fost grupați de Ilse și Hartman sub forma relației:

$$\Delta = \frac{5e}{3r^4} \cdot \frac{q}{R^5} \qquad (1)$$

în care e este sarcina electronului, r-distanța medie de la nucleu la electronii 3d, q-sarcina ligandului ținînd seamă și de dipolul indus prin polarizare, iar R-distanța dintre ion și ligand. Iese în evidență că e și r se referă la ionul tranzițional, iar q și R depind de ligand. Considerînd că ne referim la un anumit ion cromofor (care rămîne neschimbat), culoarea obținută va depinde de proprietățile ligandului. La complecși, lucrul acesta s-a verificat schimbînd liganzii (de exemplu diferiți halogeni) și ajungîndu-se la ordonarea lor în așa-numita serie spectrochimică a lui Tușida.

În cazul sticlelor uzuale, natura ligandului — oxigenul — nu se modifică. Proprietățile ionilor de oxigen se pot modifica, însă, sub influența cationilor de care sînt legați, adică în funcție de compoziția sticlei. Relația (1) atrage atenția asupra acelor modificări care ar putea influența sarcina ionului de oxigen și distanța lui față de ionul tranzițional. Este firesc, deci, să ne gîndim la polarizabilitatea ionului de oxigen care este puternic influențată de cîmpul electrostatic, respectiv electronegativitatea cationilor prezenți în sticlă și care, după cum se știe, determină în mare măsură proprietățile sticlelor.

Se deduce că în cazul sticlelor oxidice, seria lui Tușida poate fi înlocuită prin seriile de cationi care determină modificarea polarizabilității atomilor de oxigen liganzi.

Într-adevăr, dacă oxigenul ligand este mai puțin polarizabil (fiind legat de un cation cu cîmp electrostatic intens), dipolul indus va fi mai slab, respectiv sarcina q a ligandului mai mică. Norul electronic al oxigenului fiind mai puțin deformabil, cationul tranzițional nu se va putea apropia prea mult de nucleul atomului de oxigen și, deci, R va fi mai mare. Ambele efecte au drept rezultat, conform formulei (1), o valoare mai mică a cîmpului liganzilor. În cazul cînd oxigenul ligand are o polarizabilitate mai mare (este legat de un cation cu cîmp electrostatic mai slab), efectul final este invers celui descris.

Influența compoziției asupra absorbției ionilor tranziționali în sticle

Pe baza ideilor expuse mai înainte, teoria cîmpului liganzilor poate fi utilizată pentru înțelegerea modului în care compoziția chimică a sticlelor influențează

culoarea sticlei și nuanța obținută cu ajutorul unui anumit ion cromofor.

Tranzițiile electronice care au loc între nivelurile energetice ale unui ion tranzițional depind, așa cum s-a mai arătat, de simetria cîmpului liganzilor și de intensitatea lui.

Simetria cîmpului liganzilor, respectiv numărul de coordinare al metalului tranzițional, se poate modifica sub influența a numeroși factori, cum sînt: schimbarea valenței datorită naturii atmosferei de deasupra topiturii, datorită mediului reducător sau oxidant din topitură sau datorită caracterului mai bazic sau mai acid al acesteia. După cum se știe, bazicitatea unei topituri, respectiv a unei sticle, crește o dată cu creșterea concentrației ionilor modificatori (alcalini sau alcalino-teroși), iar în grupele respective o dată cu scăderea cîmpului electrostatic. În același sens crește polarizabilitatea ionilor de oxigen din sticlă și, așa cum s-a arătat, intensitatea cîmpului liganzilor. În funcție de numărul de electroni *d* ai ionului tranzițional, cîmpul liganzilor poate favoriza o coordinare sau alta, după cum determină scăderea mai pronunțată a energiei nivelurilor *d*. Astfel, în cazul ionilor d^1, d^2, d^6, d^7, cîmpul liganzilor favorizează coordinarea tetraedrică, iar în cazul ionilor d^3, d^4, d^8, d^9 coordinarea octaedrică. Coordinarea ionilor d^0, d^5 și d^{10} nu este influențată de cîmpul liganzilor. De multe ori, variația intensității cîmpului liganzilor o dată cu compoziția sticlei nu determină variația prin salturi a coordinării ionului cromofor, ci stabilirea unui echilibru între ionii cu cifre de oxidare și coordinări diferite.

În cazul cînd modificările în compoziția sticlei nu determină schimbarea valenței sau a coordinării ionului cromofor, absorbția este totuși influențată, între anumite limite, datorită variației intensității cîmpului liganzilor. Deși literatura de specialitate nu furnizează argumente experimentale directe în acest sens, prelucrarea unora dintre datele existente permite punerea în evidență a influenței compoziției asupra

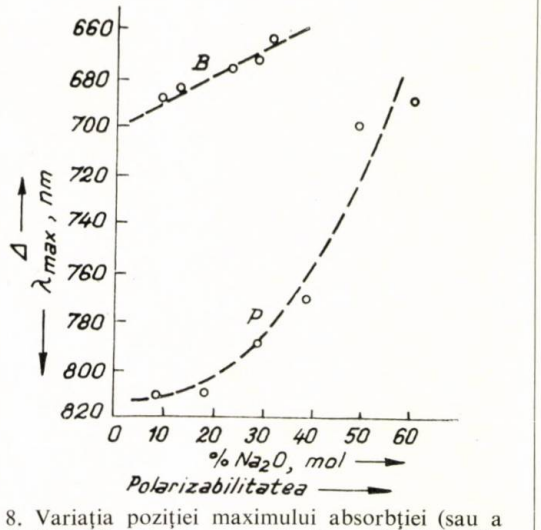


Fig. 8. Variația poziției maximului absorbției (sau a valorii Δ) în funcție de concentrația oxidului alcalin (respectiv polarizabilitate).

cîmpului liganzilor și, deci, asupra absorbției ionilor tranzitionali în sticle.

Astfel, folosind datele tabelate de B i n g h a m și P a r k e [2] s-a trasat diagrama din figura 7, care pune în evidență variația cîmpului liganzilor Δ în funcție de Z/a^2, respectiv de polarizabilitate. Ionul cromofor este Mn^{2+}. Punctele de pe dreapta *1* corespund unor sticle silicatice de compoziție $3Me_2O \cdot 7SiO_2$, în care manganul coordinează tetraedric, iar punctele de pe dreapta *2*, unor sticle fosfatice de compoziții foarte apropiate, în care manganul coordinează octaedric. Se constată că, în concordanță cu teoria prezentată, intensitatea cîmpului liganzilor crește odată cu polarizabilitatea ionilor de oxigen din sticlă iar modificarea simetriei cîmpului liganzilor de la tetraedrică la octaedrică determină creșterea simțitoare a valorii Δ.

În figura 8, cu ajutorul datelor lui C r i s t e a [3] s-a pus în evidență deplasarea poziției maximului absorbției determinate de ionul Cu^{2+} în sticlele din sistemul B_2O_3—Na_2O (curba *B*) și P_2O_5—Na_2O (curba *P*), în funcție de concentrația oxidului alcalin. Pe axe s-a indicat sensul creșterii polarizabilității ionilor de oxigen din sticle, precum și al intensității cîmpului liganzilor. Se constată că, o dată cu creșterea polarizabilității, maximul absorbției se deplasează spre energii mai mari, în concordanță cu sensul influenței creșterii intensității cîmpului liganzilor.

Datele experimentale, deși foarte puține, demonstrează convingător faptul că în sticlele oxidice, cînd deci natura ligandului nu se schimbă, compoziția sticlei determină modificarea proprietăților acestuia. Modificarea polarizabilității oxigenului conduce la variația intensității cîmpului liganzilor, influențînd pe această cale energia necesară tranzițiilor electronice din ionul tranzițional și, ca urmare, lungimile de undă absorbite. Modul cum variază polarizabilitatea oxigenului în sticlele oxidice, în funcție de compoziție, este destul de bine înțeles, datorită lucrărilor lui W e y l și M a r b o e [4]. Ca urmare, este destul de ușor să se deducă sensul variației cîmpului liganzilor și, deci, folosind teoria cîmpului liganzilor să se ajungă la înțelegerea satisfăcătoare a modului cum compoziția influențează absorbția ionilor tranzitionali, respectiv culoarea sticlelor.

Concluzii

Teoria cîmpului liganzilor și ideile acumulate prin utilizarea ei la studiul absorbției complecșilor metalelor tranzitionale se dovedesc integral aplicabile la interpretarea spectrelor de absorbție ale metalelor tranzitionale în sticle.

În sticlele oxidice, compoziția influențează asupra intensității cîmpului liganzilor prin modificarea polarizabilității oxigenului.

Bibliografie

1. B a l t ă, P. și B a l t ă, E. Introducere în chimia fizică a stării vitroase Ed. Academiei R S R, București 1971, p. 173—187.
2. B i n g h a m, K. și P a r k e, S., Phys. Chem. Glasses, **6**, **6**, 1965, p 224—232.
3. C r i s t e a, V. Teză de doctorat, Timișoara, 1970.
4. E e y l, W. A. și M a r b o e, E. C. "The Constitution of Glasses-A dynamic interpretation" **I-II**, John Wiley and Sons New-York, 1962—1964.

✧ ✧ ✧

I. Atanasiu și T. Badea

Efectul anionilor SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} și HPO_4^{2-} asupra coroziunii pitting a oțelului inoxidabil 18/10

Condițiile coroziunii în pitting

Atacul în pitting este o formă specifică de coroziune localizată, care cauzează penetrația rapidă a metalelor în puncte izolate. În cercetarea susceptibilității metalelor la coroziune în pitting, considerația cea mai importantă nu este viteza de coroziune, ci condițiile în care pittingul poate să se producă sau nu.

O condiție esențială în formarea și dezvoltarea pittingului este prezența în soluție a anionilor cu acțiune specifică Cl^-, Br^- sau J^-. În anumite condiții și alți anioni, cum ar fi ClO_4^- [1] sau $HCOO^-$ [2], pot cauza coroziunea pitting.

Anionii agresivi pot stimula dezvoltarea coroziunii în pitting numai dacă concentrația lor în soluție este mai mare decît o anumită valoare critică. Concentrația critică a anionilor agresivi depinde de natura metalului sau a aliajului, de prelucrarea lui termică și de starea suprafeței lui [3].

Acțiunea agresivă a anionilor care stimulează formarea pittingului se manifestă la potențiale mai pozitive decît o anumită valoare critică, evidențiată de mulți cercetători prin măsurători electrochimice, aplicînd tehnica potențiostatică [4—13]. Potențialul critic de pitting este o caracteristică foarte importantă atît pentru înțelegerea naturii procesului, cît și pentru găsirea metodelor efective de protecție. Valoarea acestui potențial depinde de natura metalului sau aliajului, precum și de condițiile fizico-chimice ale mediului agresiv.

Următorii factori externi afectează în mod deosebit coroziunea în pitting: natura și concentrația ionului agresiv, prezența agenților oxidanți, prezența anionilor neagresivi, temperatura și *p*H-ul mediului.

Creșterea concentrației anionului agresiv atrage după sine deplasarea potențialului critic de pitting spre valori mai active, adică o diminuare a rezistenței la coroziune în pitting; L e c k i e [11] raportează o relație invers liniară între potențialul critic și logaritmul activității ionilor Cl^-.

Un metal este subiectul coroziunii în pitting numai dacă potențialul redox al soluției conținînd anioni agresivi se situează la valori mai pozitive decît potențialul critic. În absența polarizării exterioare, coroziunea în pitting în soluții care conțin anioni agresivi este observată numai în prezența agenților oxidanți, ca: Fe^{3+}, Cu^{2+}, H_2O_2, oxigen dizolvat și alții.

Intensitatea coroziunii în pitting depinde nu numai de natura și concentrația anionului agresiv și agentului oxidant, ci, de asemenea, de prezența în soluții a altor săruri, ai căror anioni nu posedă acțiune agresivă sau oxidantă [14]. Mulți anioni, printre care: NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, OH^- etc. exercită o acțiune de inhibare a coroziunii în pitting în anumite rapoarte cu anionul agresiv. Introducerea lor în concentrații comparativ mici poate preveni complet apariția pittingului. U h l i g [15] a arătat că nici un punct nu s-a format pe suprafața oțelului inoxidabil 18/8 scufundat într-o soluție 10% $FeCl_3$, care conținea 3% $NaNO_3$. Conform rezultatelor obținute de S t r e i c h e r [16], concentrația minimă a nitraților pentru inhibarea coroziunii în pitting a oțelurilor inoxidabile depinde foarte mult de tipul oțelului și de tratamentul suprafeței.

Temperatura afectează, de asemenea, potențialul pitting. U h l i g [11, 12] raportează că potențialul critic de pitting al oțelului inoxidabil 18/8 și 15/13 nu se schimbă sensibil dacă temperatura este mărită de la 25 la 50°C, dar există o deplasare remarcabilă a potențialului în direcție nobilă sub temperatura camerei.

Potențialul critic de pitting nu este afectat apreciabil de *p*H în domeniu acid, dar se deplasează sensibil în direcția potențialelor nobile în domeniul alcalin [6, 11, 17].

Mecanismul coroziunii pitting

În prezent, sînt luate în discuție două teorii, una din ele, propusă de H o a r [14], leagă formarea și dezvoltarea pittingului de aciditatea ridicată a soluției pe secțiunile active, în urma căreia metalul trece în soluție sub formă de săruri solubile în loc să fie precipitat ca oxid sau hidroxid [16, 18]. Conform celei de a doua teori formarea punctelor este legată de deplasarea prin adsorbție, de la suprafața metalului, a oxigenului pasivant de către anionii agresivi [4, 11, 19, 20, 21]. În ambele cazuri, se admite că dizolvarea metalului în timpul coroziunii în pitting are loc după mecanismul electrochimic.

Se pare că observațiile experimentale sînt descrise mai bine pe baza absorbției competitive. Oxigenul are o afinitate mai mare decît ionul Cl^- pentru pozițiile de adsorbție pe o suprafață de oțel inoxidabil, dar o dată cu deplasarea potențialului în direcția pozitivă, mai mulți ioni Cl^- se deplasează în stratul dublu electric. La o concentrație suficientă, corespunzătoare potențialului critic, ionii Cl^- dislocuesc oxigenul, distrugînd pasivitatea. Reacția de deplasare a oxigenului pasivant are loc numai pe acele secțiuni

ale suprafeței, pe care concentrația anionului respectiv atinge o anumită valoare critică, perceptibil mai mare decît concentrația lui în volum.

În conformitate cu acest punct de vedere, se poate admite că produșii inițiali de dizolvare în puncte sînt compuși ai metalului cu anionul agresiv. Acest compus este instabil și este hidrolizat, cu formarea unui compus între oxigen și metalul cu formare de ioni de hidrogen și anioni agresivi liberi, care pot afecta din nou procesul, în calitate de catalizatori. Deci, aciditatea ridicată a soluției în puncte este rezultatul acțiunii lor, și nu cauza formării punctelor.

Timpul de inducție pentru pitting este explicat, în parte, de procesul lent de adsorbție competitivă. Cînd alți anioni decît Cl^- sînt prezenți, aceștia, de asemenea, tind să se adsoarbă pe suprafața metalului pasiv deplasînd Cl^-. Deci, în prezența lor, procesul competitiv necesită o deplasare a potențialului la valori încă mai pozitive, care să permită ionului Cl^- să atingă o concentrație în stratul dublu, capabilă să deplaseze oxigenul filmului pasiv, distrugînd astfel, local, pasivitatea.

Aparent, primul stadiu al procesului este interacțiunea chimică de adsorbție între atomii superficiali ai metalului și unul din componenții soluției, cu formarea unei suprafețe complexe, care la atingerea unui anumit potențial trece în soluție. Influența unui component al soluției trebuie să depindă, deci, substanțial de natura și concentrația altor componenți. Evident, dacă există un component prezent cu o afinitate pentru metal mai mare și care formează cu el complecși mai stabili decît ionii de halogen, adsorbția acestora din urmă pe suprafața metalului nu va duce la accelerarea procesului de dizolvare, ci la frînarea lui.

Din cauza diferenței în polarizabilitatea anionilor, influența lor (relativă și absolută) asupra cineticii de dizolvare a metalului se schimbă substanțial, o dată cu schimbarea potențialului de electrod. Deci, cînd un anumit potențial (E_{cr}) este atins sînt create condițiile pentru deplasarea unui component și, în consecință, pentru o modificare în mecanismul procesului.

În studiul prezent se urmărește determinarea unor relații între concentrația anionului Cl^- și a anionilor SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} și HPO_4^{2-}, pentru care oțelul inoxidabil 18/10 nu este afectat de coroziune pitting.

Metoda experimentală

Studiul a fost efectuat utilizînd metoda trasării curbelor anodice de polarizare în regim potențiostatic și observarea și fotografierea probelor la microscopul metalografic MIM 7.

Banda originală de oțel inoxidabil 18/10 (18% Cr; 10% Ni; 0,4% C și 0,33% Si) a fost omogenizată prin încălzire timp de o oră la 1050°C și răcire în apă. Electrozii sub formă de plăcuțe cu suprafața activă de 2 cm^2 au fost polizați cu hîrtie de șmirghel 3/0, degresați în tetraclorură de carbon, și apoi decapați într-o soluție 15% HNO_3, 2% HF (în volume) la 60°C, timp de 5 min.

S-a determinat potențialul critic de pitting în funcție de raportul concentrației anionului Cl^- și concentrația anionilor SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} și HPO_4^{2-}. Soluțiile preparate din săruri de potasiu chimic pure și apă bidistilată au fost dezaerate prin trecerea unui curent de azot purificat peste șpan de cupru încălzit la 450°C. Soluțiile au fost termostatate la temperatura de 25 ± 1°C. Celula de polarizare și montare a electrodului au fost prezentate într-o lucrare anterioară [22].

Măsurătorile de polarizare au fost efectuate cu potențiostatul „PS 2", urmînd tehnica polarizării în trepte de 40 mV/5 min. Electrodul a fost menținut mai întîi la un potențial în regiunea pasivă (de obicei —0,2V/ECS), pentru o perioadă de 15 min, înaintea polarizării în direcție nobilă, în scopul consolidării filmului pasiv indispensabil, legat de apariția pittingului. În cazul în care distrugerea pasivității (pittingul) nu s-a produs, polarizarea a fost continuată pînă la 1,0 V/ECS, valoare care situează oțelul inoxidabil în regiunea transpasivă.

Rezultate experimentale

1. *Curbe anodice de polarizare*

În figura 1 sînt prezentate curbele de polarizare anodică potențiostatică pentru OL inox. 18/10 în soluții 0,5M H_2SO_4 (curba *1*) și 0,1M KCl (curba *2*). În acid sulfuric, oțelul inoxidabil prezintă curba de pasivare cu cele trei regiuni caracteristice: activă, pasivă și transpasivă. În soluția 0,1M KCl, curentul crește brusc la potențialul critic, E_{cr} = 0,2 V/ECS, marcînd începutul pittingului. Astfel, curba *2*, curba de polarizare în soluția conținînd ioni Cl^-, împarte domeniul de potențiale în două regiuni; la valori ale potențialelor mai active decît 0,2 V/ECS, pittingul nu se produce în soluție 0,1M KCl, iar la valori mai nobile decît această valoare se întinde zona potențialelor în care oțelul inoxidabil este afectat de coroziune în pitting.

În continuare se prezintă comportarea oțelului inoxidabil la coroziune în pitting, în prezența anionilor SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} și HPO_4^{2-} în mediu neutru.

Mulți cercetători [4, 5, 7, 11, 23] au relatat că diferiți anioni, cînd sînt adăugați la soluții de cloruri, deplasează potențialul critic la valori mai nobile, contribuind la creșterea rezistenței la pitting. Acest efect poate fi observat și în curbele potențiostatic din figurile 2, 3 și 4.

Adaosuri crescînde de anioni SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} sau HPO_4^{2-} la soluția 0,1M KCl deplasează potențialul de activare spre valori tot mai pozitive. Astfel, la 0,15 M K_2SO_4 și peste această concentrație nu se produce nici un punct, creșterea curentului observată fiind caracteristică transpasivității, în absența ionilor Cl^-. Cu alte cuvinte, anionii neagresivi, adăugați în cantitate suficientă la soluția conținînd ioni Cl^-, inhibă coroziunea în pitting a oțelului inoxidabil 18/10.

Pentru găsirea unei relații între concentrația anionului agresiv, Cl^- și concentrația anionilor inhibitori, pentru care coroziunea în pitting nu se produce, s-au ridicat curbe de polarizare extinse la patru concentrații în ioni Cl^- 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 M, conținînd diferite cantități de anioni neagresivi: SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} sau HPO_4^{2-}. Curbele obținute au în esență aspectul celor prezentate în figurile 2, 3 și 4. Analiza rezultatelor a permis trasarea diagramelor din figurile 5, 6

ale suprafeței, pe care concentrația anionului respectiv atinge o anumită valoare critică, perceptibil mai mare decît concentrația lui în volum.

În conformitate cu acest punct de vedere, se poate admite că produșii inițiali de dizolvare în puncte sînt compuși ai metalului cu anionul agresiv. Acest compus este instabil și este hidrolizat, cu formarea unui compus între oxigen și metalul cu formare de ioni de hidrogen și anioni agresivi liberi, care pot afecta din nou procesul, în calitate de catalizatori. Deci, aciditatea ridicată a soluției în puncte este rezultatul acțiunii lor, și nu cauza formării punctelor.

Timpul de inducție pentru pitting este explicat, în parte, de procesul lent de adsorbție competitivă. Cînd alți anioni decît Cl^- sînt prezenți, aceștia, de asemenea, tind să se adsoarbă pe suprafața metalului pasiv deplasînd Cl^-. Deci, în prezența lor, procesul competitiv necesită o deplasare a potențialului la valori încă mai pozitive, care să permită ionului Cl^- să atingă o concentrație în stratul dublu, capabilă să deplaseze oxigenul filmului pasiv, distrugînd astfel, local, pasivitatea.

Aparent, primul stadiu al procesului este interacțiunea chimică de adsorbție între atomii superficiali ai metalului și unul din componenții soluției, cu formarea unei suprafețe complexe, care la atingerea unui anumit potențial trece în soluție. Influența unui component al soluției trebuie să depindă, deci, substanțial de natura și concentrația altor componenți. Evident, dacă există un component prezent cu o afinitate pentru metal mai mare și care formează cu el complecși mai stabili decît ionii de halogen, adsorbția acestora din urmă pe suprafața metalului nu va duce la accelerarea procesului de dizolvare, ci la frînarea lui.

Din cauza diferenței în polarizabilitatea anionilor, influența lor (relativă și absolută) asupra cineticii de dizolvare a metalului se schimbă substanțial, o dată cu schimbarea potențialului de electrod. Deci, cînd un anumit potențial (E_{cr}) este atins sînt create condițiile pentru deplasarea unui component și, în consecință, pentru o modificare în mecanismul procesului.

În studiul prezent se urmărește determinarea unor relații între concentrația anionului Cl^- și a anionilor SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} și HPO_4^{2-}, pentru care oțelul inoxidabil 18/10 nu este afectat de coroziune pitting.

Metoda experimentală

Studiul a fost efectuat utilizînd metoda trasării curbelor anodice de polarizare în regim potențiostatic și observarea și fotografierea probelor la microscopul metalografic MIM 7.

Banda originală de oțel inoxidabil 18/10 (18% Cr; 10% Ni; 0,4% C și 0,33% Si) a fost omogenizată prin încălzire timp de o oră la 1050°C și răcire în apă. Electrozii sub formă de plăcuțe cu suprafața activă de 2 cm^2 au fost polizați cu hîrtie de șmirghel 3/0, degresați în tetraclorură de carbon, și apoi decapați într-o soluție 15% HNO_3, 2% HF (în volume) la 60°C, timp de 5 min.

S-a determinat potențialul critic de pitting în funcție de raportul concentrației anionului Cl^- și concentrația anionilor SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} și HPO_4^{2-}. Soluțiile preparate din săruri de potasiu chimic pure și apă bidistilată au fost dezaerate prin trecerea unui curent de azot purificat peste șpan de cupru încălzit la 450°C. Soluțiile au fost termostatate la temperatura de 25 ± 1°C. Celula de polarizare și montare a electrodului au fost prezentate într-o lucrare anterioară [22].

Măsurătorile de polarizare au fost efectuate cu potențiostatul „PS 2", urmînd tehnica polarizării în trepte de 40 mV/5 min. Electrodul a fost menținut mai întîi la un potențial în regiunea pasivă (de obicei —0,2V/ECS), pentru o perioadă de 15 min, înaintea polarizării în direcție nobilă, în scopul consolidării filmului pasiv indispensabil, legat de apariția pittingului. În cazul în care distrugerea pasivității (pittingul) nu s-a produs, polarizarea a fost continuată pînă la 1,0 V/ECS, valoare care situează oțelul inoxidabil în regiunea transpasivă.

Rezultate experimentale

1. *Curbe anodice de polarizare*

În figura 1 sînt prezentate curbele de polarizare anodică potențiostatică pentru OL inox. 18/10 în soluții 0,5M H_2SO_4 (curba *1*) și 0,1M KCl (curba *2*). În acid sulfuric, oțelul inoxidabil prezintă curba de pasivare cu cele trei regiuni caracteristice: activă, pasivă și transpasivă. În soluția 0,1M KCl, curentul crește brusc la potențialul critic, E_{cr} = 0,2 V/ECS, marcînd începutul pittingului. Astfel, curba *2*, curba de polarizare în soluția conținînd ioni Cl^-, împarte domeniul de potențiale în două regiuni; la valori ale potențialelor mai active decît 0,2 V/ECS, pittingul nu se produce în soluție 0,1M KCl, iar la valori mai nobile decît această valoare se întinde zona potențialelor în care oțelul inoxidabil este afectat de coroziune în pitting.

În continuare se prezintă comportarea oțelului inoxidabil la coroziune în pitting, în prezența anionilor SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} și HPO_4^{2-} în mediu neutru.

Mulți cercetători [4, 5, 7, 11, 23] au relatat că diferiți anioni, cînd sînt adăugați la soluții de cloruri, deplasează potențialul critic la valori mai nobile, contribuind la creșterea rezistenței la pitting. Acest efect poate fi observat și în curbele potențiostatic din figurile 2, 3 și 4.

Adaosuri crescînde de anioni SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} sau HPO_4^{2-} la soluția 0,1M KCl deplasează potențialul de activare spre valori tot mai pozitive. Astfel, la 0,15 M K_2SO_4 și peste această concentrație nu se produce nici un punct, creșterea curentului observată fiind caracteristică transpasivității, în absența ionilor Cl^-. Cu alte cuvinte, anionii neagresivi, adăugați în cantitate suficientă la soluția conținînd ioni Cl^-, inhibă coroziunea în pitting a oțelului inoxidabil 18/10.

Pentru găsirea unei relații între concentrația anionului agresiv, Cl^- și concentrația anionilor inhibitori, pentru care coroziunea în pitting nu se produce, s-au ridicat curbe de polarizare extinse la patru concentrații în ioni Cl^- 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 M, conținînd diferite cantități de anioni neagresivi: SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} sau HPO_4^{2-}. Curbele obținute au în esență aspectul celor prezentate în figurile 2, 3 și 4. Analiza rezultatelor a permis trasarea diagramelor din figurile 5, 6

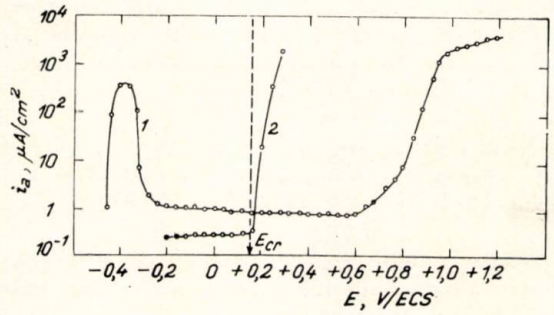


Fig. 1. Curbe anodice de polarizare pentru OL inox 18/10: *1*—0,5 M H_2SO_4; *2*—0,1 M KCl.

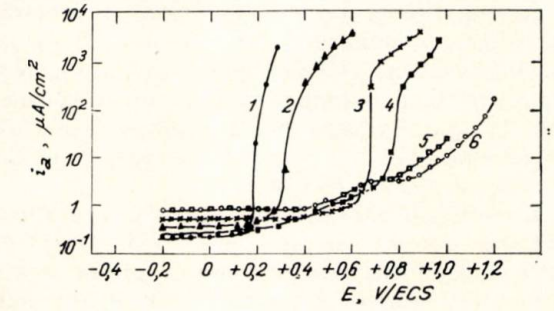


Fig 2. Curbe anodice de polarizare pentru OL inox 18/10 în soluţii KCl şi K_2SO_4: *1* — 0,1 M KCl; *2* — 0,1 M KCl + 0,01875 M K_2SO_4; *3* — 0,1 M KCl + 0,025 M K_2SO_4; *4* — 0,1 M KCl + 0,125 M K_2SO_4; *5* — 0,1 M KCl + 0,15 M K_2SO_4; *6* — 0,5 M K_2SO_4.

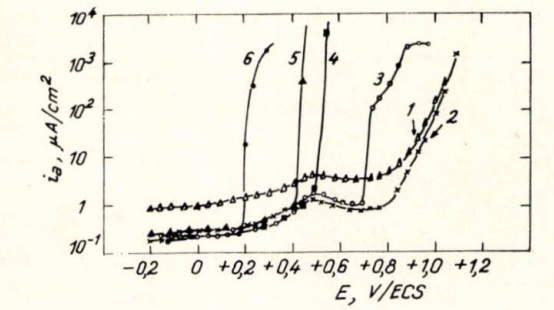


Fig. 3. Curbe anodice de polarizare pentru OL inox 18/10 în soluţii KCl + K_2CrO_4: *1* — 0,1 M K_2CrO_4; *2* — 0,1 M K_2CrO_4 + 0,05 M KCl; *3* — 0,1 M K_2CrO_4 + 0,1 M KCl; *4* — 0,1 M K_2CrO_4 + 0,25 M KCl; *5* — 0,1 M K_2CrO_4 + 0,5 M KCl; *6* — 0,1 M KCl.

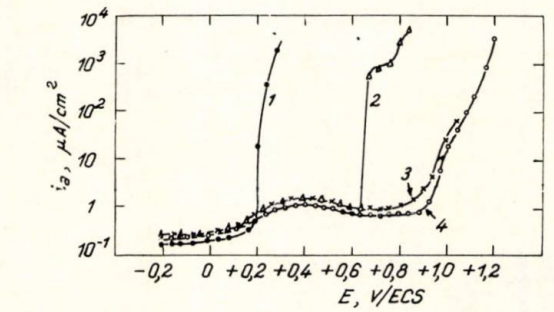


Fig. 4. Curbe anodice de polarizare pentru OL inox 18/10 în soluţii KCl şi Na_2HPO_4: *1* — 0,1 M KCl; *2* — 0,1 M KCl + 0,1 M Na_2HPO_4; *3* — 0,1 M KCl + 0,125 M Na_2HPO_4; *4* — 0,1 M Na_2HPO_4.

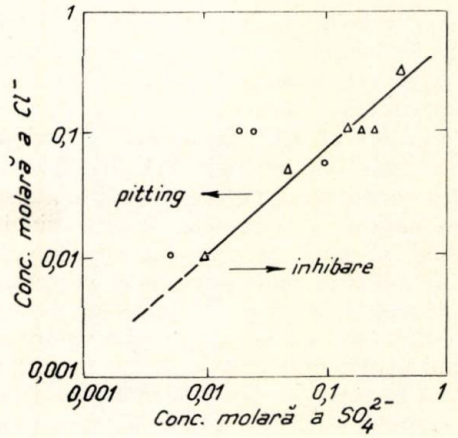


Fig. 5. Concentraţia molară a SO_4^{2-}, necesară pentru inhibarea pittingului, în funcţie de concentraţia Cl^-.

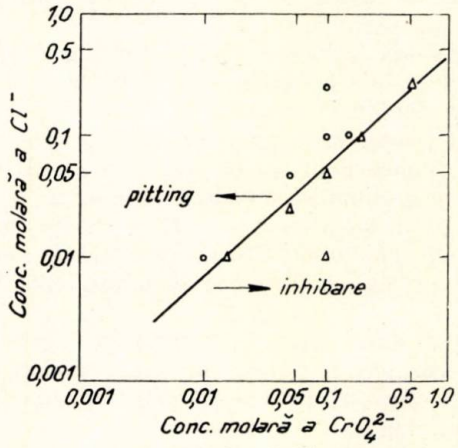


Fig. 6. Concentraţia molară a CrO_4^{2-}, necesară pentru inhibarea pittingului, în funcţie de concentraţia Cl^-.

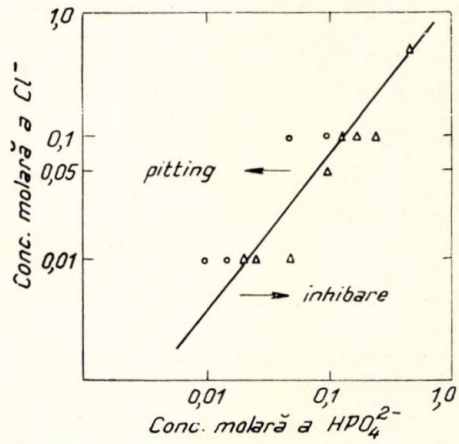


Fig. 7. Concentraţia molară a HPO_4^{2-}, necesară pentru inhibarea pittingului, în funcţie de concentraţia Cl^-.

şi 7, care indică o relaţie liniară între logaritmul concentraţiei ionului Cl^- şi cea a anionului neagresiv. Se constată, astfel, că dreptele obţinute împart domeniul concentraţiilor în două zone: la stînga dreptelor se află zona afectată de pitting şi la dreapta lor, zona în care coroziunea în pitting este inhibată.

2. *Teste microscopice*

Trasarea curbelor de polarizare a fost însoțită de observarea vizuală și microscopică a probelor supuse încercărilor la coroziune în pitting. În urma acestor studii s-au constatat următoarele:

În soluție 0,1 M KCl, fără adaos de sulfat, sau cu un adaos mai mic de 0,025 MK_2SO_4, probele au prezentat o coroziune în pitting cu puncte numeroase repartizate uniform pe suprafață, de dimensiuni mici, comparabile. O dată cu creșterea concentrației în ioni sulfat, numărul punctelor scade, în schimb au dimensiuni mult mai mari. O asemenea comportare a oțelului inoxidabil se explică prin prezența pe suprafață a unui număr însemnat de centre în care oțelul se activează în absența anionului inhibitor. În aceste condiții, curentul reacției catodice se repartizează la un număr mare de anozi.

În prezența anionului sulfat, pentru concentrațiile la care pittingul mai este posibil, reducerea numărului de centre active determină intensificarea atacului în aceste puncte.

În prezența anionului CrO_4^{2-}, pittingul oțelului inoxidabil 18/10 a prezentat, în majoritatea cazurilor, direcții preferențiale de atac. Punctele sînt repartizate de-a lungul unor șiruri paralele, care nu apar simultan. Punctele pe aceste șiruri sînt foarte numeroase, și dimensiunile lor variază de la un șir la altul. Apariția punctelor de coroziune pe suprafața oțelului, în prezența anionului CrO_4^{2-}, se observă imediat, deoarece are loc cu formarea unui precipitat brun-roșcat.

Anionul CrO_4^{2-} este un inhibitor „periculos" pentru coroziunea în pitting, întrucît, o dată apărută, aceasta se dezvoltă cu viteză mult mai mare decît în absența lui.

În prezența anionului HPO_4^{2-}, pittingul se dezvoltă pe o singură față a electrodului, preferențial pe marginea lui. Punctele, puține ca număr, sînt interpătrunse, din care cauză au forme alungite. Formarea punctelor este vizibilă cu ochiul liber, deoarece creșterea curentului este însoțită de apariția unui precipitat alb-verde pe suprafața electrodului.

3. *Concluzii*

Prezența anionilor SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} și HPO_4^{2-} în soluții conținînd ioni Cl^- determină deplasarea potențialului de activare spre valori cu atît mai nobile, cu cît raportul concentrațiilor anion neagresiv/anion agresiv este mai mare. La rapoarte suficiente, coroziunea în pitting a oțelului inoxidabil 18/10 este inhibată.

Între logaritmul concentrației anionului agresiv și logaritmul concentrației anionilor neagresivi există o relație liniară. Ecuațiile corespunzătoare, exprimînd concentrația minimă de anion neagresiv necesară pentru inhibarea pittingului oțelului inoxidabil 18/10, într-o soluție de clorură de concentrație dată, sînt următoarele:

$$\log [Cl^-] = 0{,}87 \log [SO_4^{2-}] - 0{,}275 \quad (1)$$
$$\log [Cl^-] = 0{,}90 \log [CrO_4^{2-}] - 0{,}350 \quad (2)$$
$$\log [Cl^-] = 1{,}25 \log [HPO_4^{2-}] + 0{,}10 \quad (3)$$

Aceste ecuații exprimă faptul că eficiența de inhibare a coroziunii în pitting de către anionii neagresivi crește în ordinea:

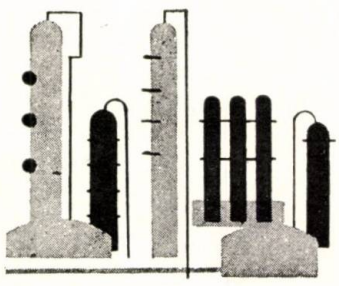
$$SO_4^{2-} \leqslant CrO_4^{2-} < HPO_4^{2-}$$

Atacul pitting, în absența anionilor neagresivi, este repartizat uniform și se prezintă sub forma a numeroase puncte de dimensiuni relativ mici pe suprafața electrodului, în timp ce în prezența lor, la concentrații la care inhibarea nu se produce, există zone preferențiale, numărul punctelor este redus, în schimb au dimensiuni mult mai mari.

Dezvoltarea pittingului cu apariția de precipitate vizibile în prezența anionilor CrO_4^{2-} și HPO_4^{2-} confirmă punctul de vedere conform căruia produșii dintre metal și anionul agresiv sînt instabili și hidrolizează cu formarea unui compus cu oxigenul al metalului H^+ și Cl^-.

Bibliografie

1. Freiman, L. I. și Kolotîrkin, Ia. M. Corrosion Science, **5**, 1965, p. 199.
2. Piggot, A. R., Leckie, H. și Schreir, L. L. Idem, 1965, p. 165.
3. Vanlengenhaghe, L. și Pourbaix, M. International Conf. Corr. React. Materials, Salzburg, 1962.
4. Rosenfeld, I. și Maximciuk, M. Z. Physik Chem., **215**, 1960, p. 25.
5. Rocha, H. Werkstoffe Korrosion, **11**, 1960, p. 352.
6. Brauns, E. și Schwenk, W. Archiv. Eisenhütenw, **32**, 1961, p. 387.
7. Pourbaix, M., Mathieu, L. și Martens, Gh. Corrosion Sci, **3**, 1963, p. 217.
8. Defranoux, J. Corrosion Sci., **3**, 1963, p. 75.
9. Herbsleb, G. Werksttoffe, Kororsion, **16**, 1965, p. 929.
10. Tomașov, N. D., Cernova, G. și Marcova, O. Corrosion, **20**, 1964, p. 1607.
11. Leckie, H. P. și Uhlig, H. H. J. Electrochem. Soc. **113**, 1966, p. 1262.
12. Horvath, J. și Uhlig, H. H. J. Electrochem. Soc., **115**, 1968, p. 791.
13. Bond, A. P. și Lizlovs, E. A. Idem, **115**, 1968, p. 1130.
14. Hoar, T. P. Trans. Faraday Soc., **45**, 1949, p. 683.
15. Uhlig, H. H. Corrosion Handbook, **167**, Ed. John Wiley and Sons. Inc. New York 1948.
16. Streicher, M. A. J. Electrochem. Soc., **103**, 1965, p. 375.
17. Matthews, J. și Uhlig, H. H. Corrosion, **7**, 1951, p. 419.
18. Edeleanu, C. și Evans, U. R. Trans. Faraday Soc., **47**, 1958, p. 1121.
19. Kolotîrkin, Ia. M., Golovina, G. V. și Florianovici, G. M. Proc. Acad. Sci. USSR, **148**, 1963, p. 1106.
20. Kascheev, V. D., Kabanov, B. N. și Leykis, D. I. – Pro. Acad. Sci. USSR, **147**, 1962, p. 143.
21. Kolotîrkin, Ia. M. J. Electrochem. Soc., **108**, 1961, p. 209.
22. Atanasiu, I. și Badea, T. Revista de coroziune, **1**, 1971, p. 71.
23. Kolotîrkin, Ia. M. Corrosion, **19**, 1963, p. 261 t.



E. Grünwald

Studiul efectului furfurolului și al alcoolului furfurilic asupra formării luciului în diferite băi galvanice

Cercetarea mecanismului acțiunii adaosurilor pentru formarea luciului în procesul de depunere electrolitică a diferitelor metale constituie o bază pentru crearea unei teorii generale de formare a depunerilor electrolitice cu luciu și dă posibilitatea perfecționării tehnologiei aplicării diferitelor acoperiri galvanice cu luciu.

În această lucrare se prezintă materialul experimental obținut la studierea acțiunii compușilor heterociclici, și anume a furfurolului și alcoolului furfurilic, asupra procesului de depunere electrolitică a nichelului, cuprului din băi cianurice, a zincului din băi pe bază de polifosfați și a staniului din băi de sulfați.

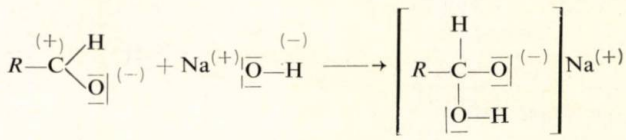
Furfurolul este interesant ca adaos pentru obținerea unor acoperiri lucioase, prin faptul că el contribuie la apariția luciului nu numai pe un metal oarecare, ci pe metale foarte diferite, și acest lucru se întîmplă atît în mediu acid, cît și în mediu alcalin. Astfel, cercetările efectuate anterior în laborator și în fază semiindustrială, respectiv industrială [1—6], au arătat că acest compus este un adaos foarte activ pentru obținerea luciului la depunerea electrolitică a nichelului, staniului și cadmiului din băile cu sulfați, precum și a zincului din electroliții pe bază de cianuri și polifosfați. În afară de aceasta, conform datelor conținute în brevete [7] și unele lucrări [8], furfurolul se consideră un adaos care mărește luciul acoperirilor semilucioase de cupru, obținute din băi cu cianuri.

Este cunoscut faptul că, în prezența unui catalizator, de exemplu oxid de platină, hidrogenul reduce furfurolul pînă la alcoolul furfurilic. În cazul unui exces de hidrogen, au loc reducerea dublelor legături din inelul furanic și formarea alcoolului tetrahidrofurfurilic, precum și hidrogenoliza parțială a inelului furanic. În decursul hidrogenolizei furfurolului apar diferiți compuși, printre care se găsește și alcoolul amilic.

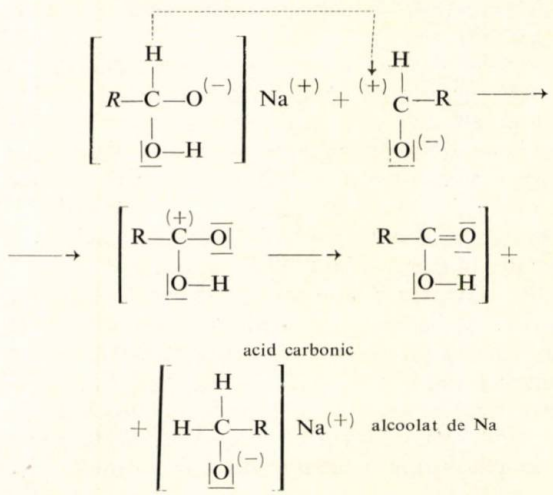
O serie de cercetători folosesc drept catalizator pentru hidrogenarea și hidrogenoliza furfurolului un aliaj de cupru-crom, cromit de crom, precum și cupru pur. De aceea, se poate emite ipoteza că cuprul sau celelalte metale separate pe catod în decursul electrolizei sînt, de asemenea, catalizatori ai reacției de reducere electrolitică a furfurolului [9]. În lucrările unor cercetători [10, 11], se arată că procesul de reducere electrolitică a furfurolului decurge cu o viteză suficient de mare pe electrod picător de mercur. Unul dintre produșii principali ai acestei reacții este alcoolul furfurilic. Prezența alcoolului furfurilic a fost stabilită și în produșii reacției de reducere electrochimică a furfurolului pe catozi de cupru, plumb și zinc.

În afară de reducerea electrochimică a furfurolului, mai au loc și alte reacții chimice în electroliții alcalini și cianurici. Din aldehidele ciclice — în cazul nostru furfurolul — se formează alcool furfurilic și alte substanțe. În prezența hidroxizilor alcalini, pe baza reacției lui Cannizzaro, aldehidele disproporționează în alcoolii și acizii respectivi, conform mecanismului următor.

Centrul pozitiv al moleculei de aldehidă polară leagă un anion hidroxil în faza incipientă a reacției:

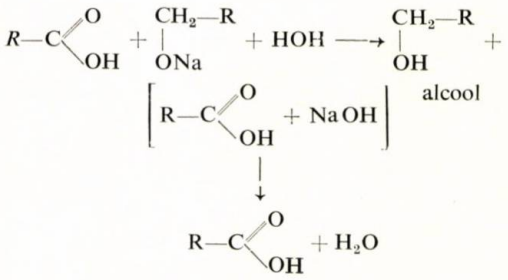


Acest produs intermediar, însă, reacționează cu o altă moleculă polară de aldehidă, rupînd de pe aceasta un anion H, care se leagă pe centrul pozitiv al aldehidei polare:

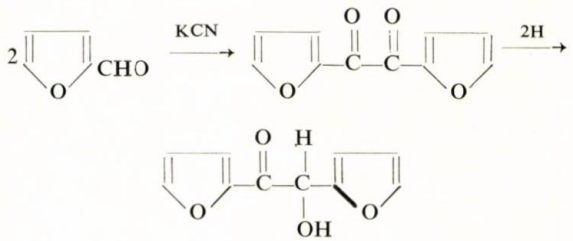


Această anionotropie de hidrogen în mod vizibil ar conduce la formarea acidului carbonic și alcoolatului de sodiu, însă aceasta din urmă, prin hidroliză (mediu apos), se transformă instantaneu în alcool, iar

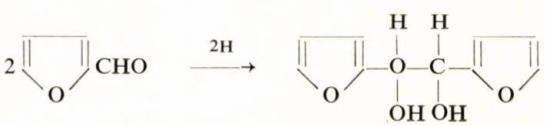
baza formată în decursul hidrolizei este legată de acidul carbonic:



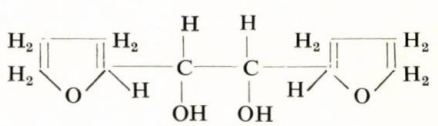
În soluţii cianurice, aldehidele aromatice reacţionează sub efectul catalitic al cianurii de sodiu sau potasiu după condensarea aciloină. În cazul furfurolului, din acesta se formează furoină:



În mediu alcalin, sub acţiunea curentului, furfurolul se reduce la catod, formînd hidrofuroină:



sau chiar tetrahidrofuroină:



Reducerea electrochimică a furfurolului la alcool furfurilic este posibilă atît în mediu acid, cît şi în mediu alcalin.

Ansamblul datelor din literatura de specialitate menţionate, precum şi compararea lor cu rezultatele obţinute în laborator duc la concluzia că, în decursul depunerii electrolitice a metalelor încercate din diferiţi electroliţi, agentul pentru formarea luciului nu este numai furfurolul, ci şi unii produşi ai reducerii lui, ca, de exemplu, alcoolul furfurilic. Justeţea unei astfel de concluzii decurge din faptul că, după cum vom vedea din compararea datelor experimentale, acţiunea de formare a luciului se manifestă mai eficace la densităţi ale curentului peste densitatea-limită, adică în domeniul degajării intense a hidrogenului şi al reducerii electrolitice a furfurolului. Totodată, în toate cazurile, alcoolul furfurilic a avut un efect mai vizibil asupra formării luciului decît furfurolul.

Partea experimentală

În scopul verificării celor expuse s-a studiat influenţa furfurolului şi a unuia dintre produşii principali ai reducerii acestuia, a alcoolului furfurilic asupra procesului de depunere electrolitică a diferitelor metale. Au fost supuse examinării procese de galvanizare şi următoarele tipuri de electroliţi: nichelare pe bază de cloruri, cuprare cianurică, zincare pe bază de polifosfaţi şi cositorire acidă.

1. Nichelare

Compoziţia de bază a electrolitului, care a asigurat rezultatele cele mai bune în decursul experienţelor, a fost următoarea:

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	200 g/l
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	100 g/l
H_3BO_3	50 g/l
Zaharină sodică	5 g/l
Laurilsulfat de sodiu	0,2 g/l

Acestui electrolit de bază i s-a adăugat, în cantităţi crescînde, furfurolul, respectiv alcoolul furfurilic dizolvate în apă fierbinte.

Cantitatea optimă a acestor substanţe s-a determinat cu ajutorul celulei Hull, la temperatura de 55°C, timp de 10 min, cu o intensitate de 3 A, agitînd continuu electrolitul. Luciul maxim s-a obţinut la un conţinut de 1 ml/l furfurol şi 4 ml/l alcool furfurilic.

Din figurile 1 şi 2 se poate observa clar că domeniul depunerilor lucioase utilizabile se măreşte cu conţinutul agenţilor de luciu, pînă la o valoare maximă, după care acest domeniu scade.

După cum se ştie, polarizarea catodică exercită o influenţă apreciabilă asupra structurii depozitului şi asupra uniformităţii distribuirii metalului pe suprafaţa catodică. Din acest punct de vedere, este deseori necesar să se mărească pe cît posibil polarizarea catodică, aşa cum se măreşte în prezenţa acestor adaosuri de luciu. Rezultatele au devedit că aceste adaosuri pentru formarea luciului au o influenţă esenţială asupra valorii polarizării catodice. Din figura 3 se poate observa această relaţie.

Alcoolul furfurilic deplasează potenţialul catodic spre valori electronegative, cu circa 45 mV faţă de furfurol.

Este interesant de remarcat că stabilitatea alcoolului furfurilic este mult mai ridicată decît cea a furfurolului. Acest fapt se poate observa din scăderea intensităţii luciului depunerii în cursul electrolizei, o dată cu creşterea cantităţii de curent ce trece prin electrolit. Figura 4 reprezintă dependenţa stabilităţii electrolitului în funcţie de timp, respectiv prin trecerea cantităţii de curent printr-un litru de electrolit.

2. *Cuprare cianurică*

Acţiunea furfurolului şi a alcoolului furfurilic asupra desfăşurării procesului catodic de depunere electrolitică a cuprului, precum şi calitatea acoperirilor obţinute a fost studiată într-un electrolit, avînd următoarea compoziţie:

Cianură de cupru	85 g/l
Cianură de potasiu	145 g/l
Carbonat de potasiu	10 g/l
Tartrat de sodiu şi potasiu	25 g/l
Zaharină sodică	1 g/l

Acestui electrolit de bază i s-a adăugat ca agent de luciu furfurol, respectiv alcool furfurilic în cantităţi de cîte 3 ml/l. S-a constatat că prezenţa furfurolului în electrolit contribuie la netezirea suprafeţei

electrodului, iar în anumite condiții, la formarea unei depuneri galvanice lucioase. Electroliza s-a efectuat în ambele cazuri la temperatura de 55°C.

La examinarea calității acoperirii de cupru depusă electrolitic, s-a găsit că alcoolul furfurilic este un agent de formare a luciului mai eficace decît însuși furfurolul. După cum se vede din figurile 5 și 6, în care sînt comparate rezultatele obținute în celula Hull acțiunea de formare a luciului se manifestă la alcoolul furfurilic într-un interval mult mai larg al densității de curent în raport cu influența furfurolului. Zona maximă pentru obținerea depunerilor lucioase se obține la concentrația de 3 ml/l a alcoolului furfurilic.

Măsurarea polarizării catodice a dovedit faptul că alcoolul furfurilic, spre deosebire de furfurol, mărește într-o măsură relativ mare polarizarea catodică a cuprului și, de asemenea, micșorează curentul electric limită de separare a metalului (fig. 7).

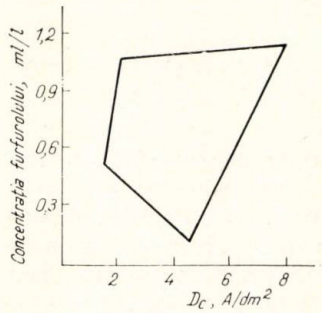


Fig. 1. Domeniul depunerilor lucioase în prezența furfurolului, la temperatura de 55°C.

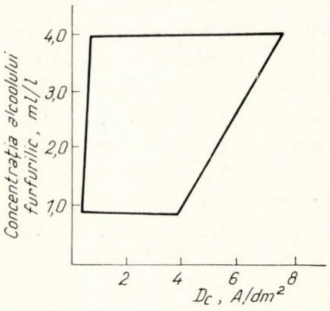


Fig. 2. Domeniul depunerilor lucioase în prezența alcoolului furfurilic, la temperatura de 55°C.

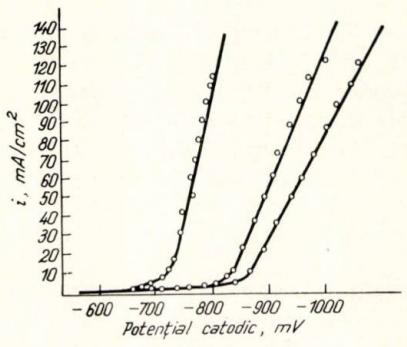


Fig. 3. Variația polarizării catodice în funcție de tipul adaosului introdus:
1 — electrolit de bază; *2* — electrolit de bază + 1 ml/l furfurol; *3* — electrolit de bază + 4 ml/l alcool furfurilic.

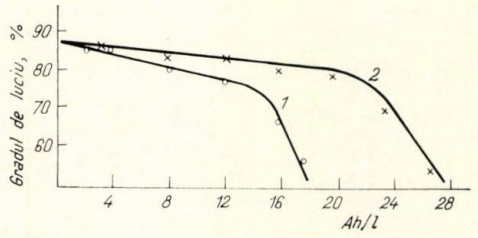


Fig. 4. Dependența stabilității electrolitului în funcție de timp (Ah/l):
1 — electrolit de bază + 1 ml/l furfurol; *2* — electrolit de bază + 4 ml/l alcool furfurilic.

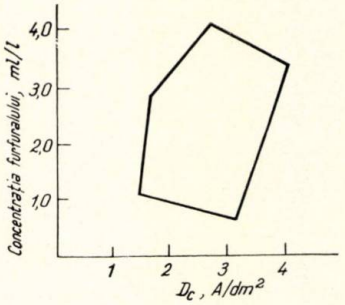


Fig. 5. Variația domeniului depunerilor lucioase de cupru în funcție de densitatea de curent, în prezența furfurolului.

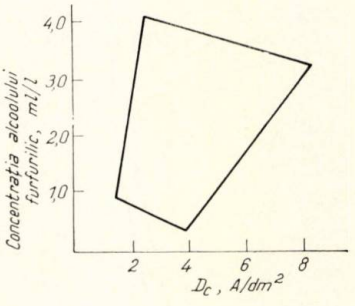


Fig. 6. Variația domeniului depunerilor lucioase de cupru în funcție de densitatea de curent, în prezența alcoolului furfurilic.

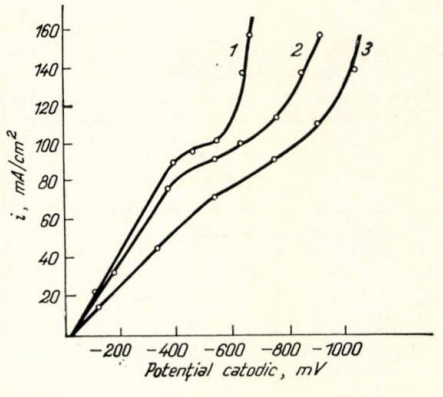


Fig. 7. Variația polarizării catodice în funcție de tipul adaosului introdus:
1 — electrolit de bază; *2* — electrolit de bază + *3* ml/l furfurol; *3* — electrolit de bază + 3 ml/l alcool furfurilic.

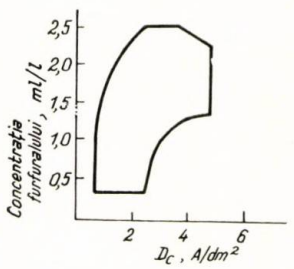


Fig. 8. Domeniul depunerilor lucioase de zinc în prezența furfurolului.

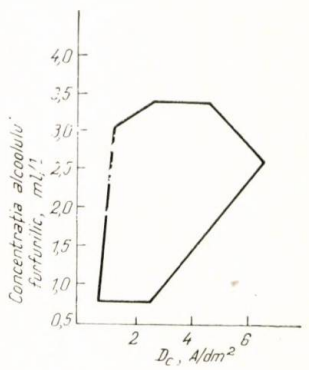


Fig. 9. Domeniul depunerilor lucioase de zinc în prezența alcoolului furfurilic.

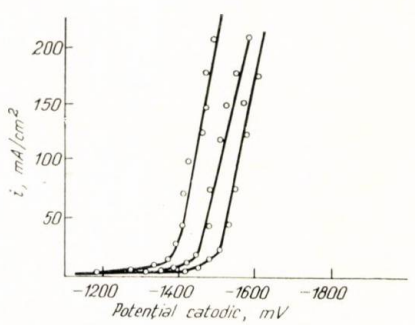


Fig. 10. Variația polarizării catodice în funcție de tipul adaosului introdus:
1 — electrolit de bază; *2* — electrolit de bază + 2 ml/l furfurol; *3* — electrolit de bază + 3 ml/l alcool furfurilic.

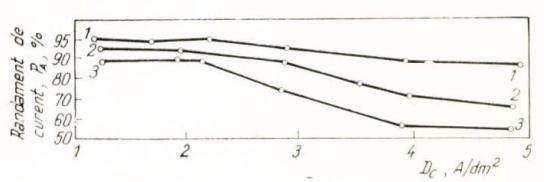


Fig. 11. Randamentul de curent catodic în funcție de densitatea de curent și tipul de adaos introdus:
1 — electrolit fără adaos; *2* — electrolit cu adaos de 2 ml/l furfurol; *3* — electrolit cu adaos de 3 ml/l alcool furfurilic.

La densități de curent superioare densității-limită, substanța de bază care formează luciul este, după toate probabilitățile, alcoolul furfurilic. Acesta se formează la introducerea furfurolului în electrolit, ca urmare a reducerii sale electrolitice în stratul din jurul catodului. Alcoolul furfurilic provoacă creșterea polarizării catodice și reducerea curentului-limită. Se poate presupune că, la densități mari de curent, cînd în vecinătatea suprafeței electrodului variază extrem de puternic raporturile de concentrații, are loc o depunere parțială sub formă de precipitat a compușilor de coordinație apăruți și formarea unui sol cu un grad de dispersie fină, ca și în cazul altor adaosuri de luciu, joacă un rol important în procesul de egalizare a suprafeței electrodului [12].

3. *Zincarea în băi cu polifosfați*

A fost supusă unor studii mai ample următoarea compoziție de electrolit, la care s-a ajuns în urma încercărilor în celula Hull.

Zinc total	20 g/l
NaOH	160 g/l
Hexametafosfat de sodiu exprimat în P_2O_5	100 g/l
Gelatină	0,2 g/l

Furfurolul, respectiv alcoolul furfurilic, a fost introdus în electrolit în cantități crescînde de la 1 la 2 ml/l, respectiv 3 ml/l, cînd s-a obținut luciul maxim. Peste aceste cantități, intensitatea luciului scade brusc, și depunerile devin de o culoare cenușie. Electroliza s-a efectuat la temperatura camerei.

Ridicarea temperaturii micșorează polarizarea de concentrație și contribuie la formarea unor depozite microcristaline. În același timp, însă, acest efect dăunător se poate compensa, la temperaturi mai ridicate, prin ridicarea corespunzătoare a densității de curent. Prin ridicarea temperaturii, și randamentul de curent este influențat în sens pozitiv. Se mărește conductibilitatea electrolitului și se micșorează cantitatea de hidrogen, care poate fi înglobat în strat.

Experimentările au arătat însă, că, la ridicarea temperaturii, apar două efecte negative: anozii se pasivizează și luciul se înrăutățește.

După cum se poate constata din figurile 8 și 9, domeniul optim pentru depuneri lucioase, la temperatura de 22°C, este la concentrații de 1—2 ml/l în cazul furfurolului și 2—3 ml/l în cazul alcoolului furfurilic.

Pentru a putea demonstra justețea presupunerilor în ceea ce privește mecanismul acțiunii furfurolului și a alcoolului furfurilic, s-au măsurat polarizările catodice ale zincului și s-au determinat randamentele de curent. Rezultatele obținute au dovedit (fig. 10) că aceste adaosuri de luciu nu au o influență atît de hotărîtoare asupra valorii polarizării catodice la temperatura de lucru (20°C), ca și în cazul nichelării lucioase.

S-a stabilit în continuare că furfurolul și alcoolul furfurilic influențează în mod remarcabil randamentul de curent la densități de curent superioare densității maxime. După cum se vede din datele arătate în figura 11, o astfel de influență a adaosului pentru formarea luciului se manifestă cu atît mai puternic, cu cît este mai mare densitatea catodică de curent.

Acest fenomen arată că, simultan cu depunerea metalului și degajarea hidrogenului, pe catod mai decurge încă un proces paralel. Acest proces este reducerea electrolitică a furfurolului. Alcoolul furfurilic se reduce, de asemenea, pe catod la densități de curent superioare densității-limită. Considerînd procesul de reducere electrochimică a alcoolului furfurilic pe baza datelor existente în literatura de specialitate [13], se poate trage concluzia că, în acest caz, reacția cea mai probabilă este reducerea dublelor legături din inelul furanic.

În ceea ce privește stabilitatea adaosurilor pentru formarea luciului, s-a constatat că, în electrolit, alcoolul furfurilic se consumă mai lent decît furfurolul. Pe cînd furfurolul trebuie să fie reîmprospătat în electrolit după 10 Ah/l, alcoolul furfurilic numai după 30 Ah/l.

4. *Cositorire acidă*

Pentru experimentarea efectului alcoolului furfurilic în electroliți acizi de cositorire, a fost utilizat electrolitul propus și studiat de B o d n e v a s și M a t u l i s [14], care au întrebuințat ca adaos de luciu furfurolul. Electrolitul de bază a fost următorul:

$SnSO_4$	54 g/l
H_2SO_4	100 g/l
Fenol	30 g/l
Clei de tîmplărie	2 g/l
Camfor	0,2 g/l
Formal	0,6 g/l
Furfurol	0,04 g/l

Conform datelor obținute de autori se constată că adaosurile de luciu prezentate adăugate în cantități mici în electrolitul de bază, nu influențează curbele de polarizare la densități de curent scăzute. La densități de curent mai ridicate, potențialul catodic scade cu circa 50 mV. În aceste condiții, adaosurile pentru formarea luciului cauzează o anumită depolarizare la densități mai ridicate de curent. Cu toate acestea, efectul adaosurilor de luciu este legat de degajarea hidrogenului la catod. Cercetările au arătat că straturile lucioase de staniu se obțin numai în acele condiții și domenii ale densității de curent, cînd separarea staniului metalic începe cu degajarea concomitentă a hidrogenului. Pentru lămurirea acestui fenomen, s-au măsurat polarizările catodice în prezența adaosurilor, pentru formarea luciului în electrolitul de cositorire acidă pe bază de sulfat. S-a observat că, de exemplu, formolul și camforul nu au nici o influență asupra polarizării catodice a staniului. Furfurolul cauzează o deplasare a potențialului catodic spre valori mai electronegative, așa cum este prezentată în figura 12.

S-a observat, însă, că la atingerea acestei valori a potențialului catodic, catodul s-a acoperit cu un strat negru, a început o degajare puternică de hidrogen, iar depunerea staniului a încetat. În timpul electrolizei, în prezența furfurolului, în vecinătatea catodului s-a format o turbulență albă, care mai tîrziu a pătruns în tot volumul electrolitului. Mirosul electrolitului s-a schimbat concomitent cu culoarea lui. S-a simțit pronunțat mirosul caracteristic de furfurol. Cu cît densitatea catodică de curent este mai mare, cu atît aceste fenomene devin mai pronunțate. S-au

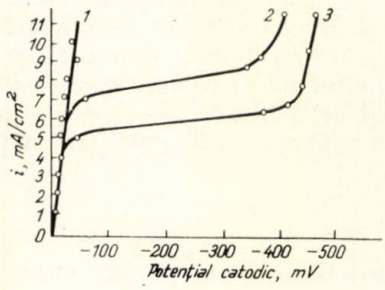


Fig. 12. Variația polarizării catodice a staniului în prezența furfurolului:
1 — electrolit de bază + clei 1 g/l + 0,04 ml/l furfurol; *2* — electrolit de bază + clei 1 g/l + 2,5 ml/l furfurol; *3* — electrolit de bază + clei 1 g/l + 10 ml/l furfurol.

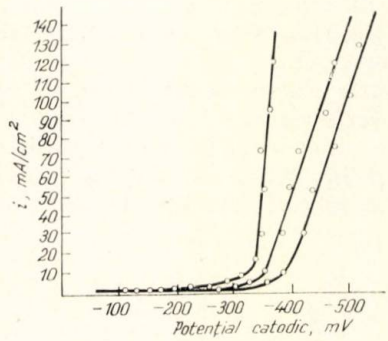


Fig. 13. Variația curbelor de polarizare în prezența furfurolului și alcoolului furfurilic:
1 — electrolit + 1 ml/l furfurol; *2* — electrolit + 0,3 ml/l alcool furfurilic; *3* — electrolit + 0,6 ml/l alcool furfurilic.

putut identifica în decursul electrolizei unele substanțe rășinoase, care provin de la reducerea electrolitică a furfurolului, și polimerizarea și condensarea furfurolului. În ceea ce privește mecanismul acestor transformări ale produșilor de reacție, se poate presupune că, datorită supratensiunii ridicate a hidrogenului pe staniu, se petrece o reacție similară, care s-a determinat în cazul electrodului de mercur [15].

Furfurol → hidrofuroină → alcool furfurilic.

Dacă în locul furfurolului se introduce în electrolit alcool furfurilic, depunerile în scurt timp devin lucioase, iar în apropierea suprafețelor catodice nu se mai formează turbulența albă, ca și în prezența furfurolului. Cantitatea de alcool furfurilic care produce depuneri lucioase în zone relativ largi ale densității de curent este de 0,6 ml/l.

Curbele de polarizare trasate în prezența alcoolului furfurilic sînt deplasate spre valori mai electronegative, față de curbele trasate în prezența furfurolului. Această valoare reprezintă circa 60 mV.

Aceste date subliniază presupunerile emise în legătură cu transformarea electrochimică a furfurolului în produsul final al acestei reacții: alcoolul furfurilic.

La examinarea calității acoperirii de staniu depusă în prezența furfurolului și alcoolului furfurilic, s-a găsit — de altfel ca și în cazul celorlalte metale încer-

cate — că alcoolul furfurilic este un adaos mai activ decît furfurolul şi în electrolitul de cositorire acidă.

Consumul adaosurilor pentru formarea luciului este mai rapid în cazul furfurolului decît al alcoolului furfurilic. Furfurolul se reîmprospătează în cantitate de 0,04 ml/l după fiecare 15—17 Ah/l, iar alcoolul furfurilic în cantitate de 0,2—0,3 ml/l după 25—30 Ah/l.

Concluzii

S-a experimentat influenţa furfurolului şi a alcoolului furfurilic ca agent activ pentru formarea depunerilor galvanice lucioase, în electroliţi acizi şi alcalini.

S-a constatat că agentul de luciu propriu-zis, care contribuie la formarea depunerilor metalice lucioase, nu este numai furfurolul, ci şi produsul reducerii lui, de exemplu, alcoolul furfurilic. Justeţea unei astfel de concluzii decurge din faptul că întrebuinţarea alcoolului furfurilic în locul furfurolului, în toate cazurile, a dus la formarea unor depuneri electrolitice lucioase superioare.

Din datele experimentale reiese, că stabilitatea alcoolului furfurilic în electroliţii experimentaţi este mai ridicată decît a furfurolului. Curbele de polarizare trasate în prezenţa alcoolului furfurilic dovedesc că, alcoolul furfurilic, spre deosebire de furfurol, deplasează potenţialul catodic spre valori mai electronegative la toate tipurile de băi galvanice încercate.

Trebuie să se remarce, că acţiunea alcoolului furfurilic de formare a luciului, scoasă în evidenţă în prezenta lucrare, poate fi experimentată în continuare pentru elaborarea unor electroliţi galvanici moderni, cu randament mare.

Bibliografie

1. Grünwald, E. Brevet RSR nr. 42205 25. I. 1962.
2. Grünwald, E. şi Várhelyi, Cs., Brevet R.S.R. nr. 51068, 23. XI. 1967.
3. Grünwald, E. Contribuţii la studiul formării depunerilor galvanice lucioase. Teză de doctorat. Bucureşti, 1971.
4. Bodnevas, A. J. şi Matulis. J. J. Trudî soveşcianiia po voprosam vliianiia proverhnostvo-aktivnîh veşcestv na elektroosajdenie metallov. Vilnius, U.R.S.S., 1957, p. 178.
5. Bodnevas, A. J., Vişomirskis, R. M. şi Matulis, J. J. Zascita metallov ot korrozii, iznosostoikie, antifrikţionîie i dekorativnîi pokrîtniia. Vip. 5,5. Tiţei M. 1960.
6. Bereczky, T. şi Grünwald, E. Galvanotechnik, **61**, nr. 11, 1971, p. 969—972.
7. *** Brevet francez nr. 1055972, 16 febr. 1954.
8. Stiaponavitius, A. A. şi Vişomirskis, R. M. Extras din lucrările conferinţei Unionale, Vilnius, U.R.S.S. 1962, p. 199—206.
9. Mac Kinney, G. şi Temmer., O. J. Am. Chem. Soc. **70**, nr. 11, 1948, p. 3586.
10. Ekster, I. B. J. Org. Him., **17**, nr. 1, 1959, p. 29.
11. Korşunov, J. A. şi Ermolaieva, S. A. J. Org. Him. **17**, nr. 2. 1947, p. 87.
12. Matulis, J. J. şi Trudî, A. N. Litovskoi S.S.S.R. Seria B, 2 **(18)**, 1959, p. 53.
13. Bruckner, G. Chimie organică (in limba maghiară) Budapesta., Ed. Academiei, 1953.
14. Bodnevas, A. L. şi Matulis, J. J. Forschung und Praxis der sowjetischen Galvanotechnik. Leuze Verlag. Saulgau/ Württ. 1962, p. 29.
15. Fichter, F. Organische Elektrochemie, Leipzig. 1943, p. 239.

■ ■ ■

Ştiri din intreprinderi

Aspafort — un nou medicament

Un colectiv de cercetători din cadrul Clinicii a III din Cluj a realizat în urma studiilor efectuate în domeniul hepatitei cronice un nou medicament. Poartă numele de „Aspafort" şi va fi realizat de Întreprinderea de medicamente „Terapia" din Cluj. El este rezultatul unor cercetări de laborator care au durat aproape 10 ani.

Administrarea lui este indicată în primul rînd, în tratarea afecţiunilor hepatice acute şi cronice şi, în aceste situaţii, nu are contraindicaţii. Nu este însă singura lui întrebuinţare. „Aspafortul" prezentat sub forma unor tablete sau ser, administrat în clinică prin perfuzii, poate fi folosit şi în cazul unui tratament cu citostatice sau în tratarea unor boli de metabolism (panfirinopatie).

În fază de finalizare şi omogenizare se mai află un nou produs farmaceutic deosebit de eficace în tratamentul ulcerului.

Noi produse la Centrala industrială de medicamente cosmetice, coloranţi şi lacuri-Bucureşti

Faţă de realizările anului trecut, planul de producţie al întreprinderii a crescut cu aproape 24,8 la sută, din care circa 12 la sută reprezintă produsele noi şi reproiectate. Se află în curs de realizare, în acest an, o grupă de produse cu acţiune retard, din care fac parte, printre altele: Nitroglicerina retard, Feniramina retard, Codenalul retard. Elementul de noutate pe care îl aduc aceste medicamente, constă în acţiunea lor prelungită, în care substanţele active sînt cedate în timp, furnizînd organismului un medicament constant şi uşor de suportat.

Tehnologia care stă la baza fabricării lor, formează un brevet de invenţie al unui colectiv condus de profesor dr. doc. Stoian Ionescu şi farmacista dr. Valeria Florea, tehnologie solicitată şi de diferite ţări cu o veche tradiţie în această industrie, cum ar fi Anglia şi Japonia.

Grupa medicamentelor se va îmbogăţi prin fabricarea a patru noi sortimente, într-o formă nouă de condiţionare — capsule gelatinoase moi — care oferă, pe lîngă o conservare mai bună, condiţii superioare de asimilare în organism. Este vorba despre vitaminele A,F şi E de 0,03 grame şi 0,1 grame.

Noul produs Sansurdal este utilizat în tratamentul afecţiunilor auditive. Rezultatele bune obţinute în experimentările clinice certifică calităţile sale superioare faţă de produsul similar din import (Otoneuron), fiind mult mai bine tolerat de organism.

Tratamentul afecţiunilor cardiace va beneficia de două noi medicamente. Este vorba de Epaminon (recomandat îndeosebi pentru insuficienţele coronariene şi ca vasodilator), precum şi de un derivat de digitală — Digogxin — un cardiotonic prezentat sub formă de comprimate, picături şi fiole.

Tot în seria noutăţilor sînt incluse şi Ciclamatul de sodiu (un înlocuitor de zahăr cu asimilare rapidă şi gust superior zaharinei) şi noile sortimente de polivitai mine efervescente care, datorită gustului foarte plăcut (asemănător cu cel al limonadei), se adresează îndosebi copiilor.

Azotat de amoniu de calitate tot mai bună

Printre măsurile mai importante, luate în cadrul instalaţiei de azotat de amoniu de la Combinatul de îngrăşăminte chimice — Piatra Neamţ se numără mărirea concentraţiei finale a topiturii de azotat de amoniu de la 98,5% la 99,5%, schimbarea sistemului de granulare, introducerea unor ingredienţi în soluţia de azotat de amoniu, pentru mărirea rezistenţei mecanice a granulelor pe produs finit, aplicarea sistemului de răcire a azotatului de amoniu în pat fluidizat. Efortul conjugat al acestor acţiuni a fost obţinerea unui produs neaglomerat, fluid, cu umiditate pronunţată permanentă de numai 0,2%. Este un important succes obţinut de colectivul acestei secţii.

E. Roman

MECANISMUL DE ACȚIUNE A INHIBITORILOR DE COROZIUNE

1. Adsorbția inhibitorilor de coroziune

Utilizarea inhibitorilor de coroziune devine unul din mijloacele cele mai eficiente de reducere a efectelor coroziunii instalațiilor metalice. Obținerea unor inhibitori cu eficacitate mare și care să poată fi folosiți în diferite condiții și medii impune efectuarea unor studii sistematice, pentru elucidarea mecanismului de inhibare.

Numărul substanțelor organice și anorganice folosite ca inhibitori de coroziune este extrem de mare, fiecare clasă de substanțe prezentînd specificitate în funcție de metalul ce trebuie protejat, de mediul corosiv și de condițiile de lucru. În general, pentru structuri moleculare diferite trebuie admise mecanisme de acțiune proprii.

Pentru majoritatea inhibitorilor de coroziune organici, fenomenul care produce scăderea vitezei proceselor de coroziune este adsorbția pe suprafața metalului ce trebuie protejat. În același timp, o serie de inhibitori anorganici — de exemplu, ionii halogen și oxidul de carbon pentru coroziunea în medii acide a fierului, sau ionul TcO_4^-, pentru coroziunea în medii apoase neutre — acționează în același mod. Substanțele organice pot contribui prin adsorbție la reducerea vitezei de dizolvare a filmelor de pasivitate.

1. Influența adsorbției inhibitorilor de coroziune asupra reacțiilor electrochimice conjugate

Coroziunea electrochimică se caracterizează prin desfășurarea pe suprafața metalului a unor reacții de electrod simultane, numite reacții electrochimice conjugate. În cazul existenței unui singur agent oxidant, pe suprafața metalului au loc două reacții conjugate, cu viteze egale și de sens contrar — reacția anodică, de ionizare a metalului și, respectiv, reacția catodică, de reducere a agentului oxidant. Principalele reacții catodice întîlnite în procesele de coroziune sînt reducerea ionului de hidrogen:

$$H^+ + e \rightarrow H_{ads.} \qquad [Ia]$$

$$H_{ads.} + H_{ads.} \rightarrow H_2 \qquad [Ib]$$

sau reducerea oxigenului dizolvat în soluție:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \quad \text{mediu acid} \qquad [II]$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \quad \text{mediu neutru sau alcalin} \qquad [III]$$

Cele două reacții conjugate fiind complet independente una de alta, se poate acționa asupra unei singure reacții, pentru a determina scăderea vitezei de coroziune. După reacția electrochimică asupra căreia acționează, inhibitorii de coroziune se împart în: inhibitori anodici, catodici sau micști. Încetinirea unuia dintre procese va duce la mărirea supratensiunii respective. Potențialul de coroziune se va deplasa spre valori negative în prezența inhibitorilor catodici și invers, pentru cei anodici. De obicei, nu se produce o deplasare pronunțată a potențialului de coroziune pentru inhibitori micști. În figurile 1, 2 și 3 sînt reprezentate schematic cele trei cazuri.

Influența adsorbției inhibitorilor de coroziune asupra reacțiilor electrochimice conjugate trebuie privită în sensul influenței pe care o are adsorbția ionilor

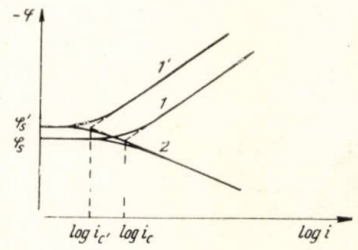


Fig. 1. Curbe de polarizare în absența (1,2) și în prezența unui inhibitor catodic (1').

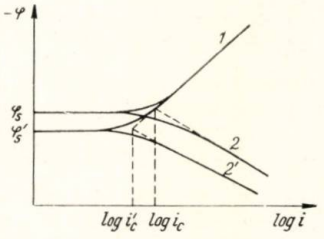


Fig. 2. Curbe de polarizare în absența (1,2) și în prezența unui inhibitor anodic (2').

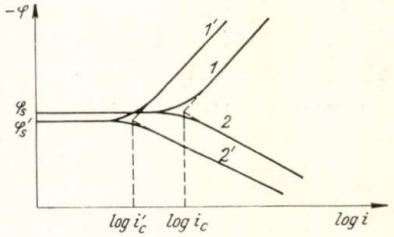


Fig. 3. Curbe de polarizare în absența (1,2) și în prezența unui inhibitor mixt (1',2').

sau a moleculelor asupra vitezei oricărui proces de electrod, deci prin schimbările produse la nivelul stratului dublu electric. Această influenţă se manifestă prin doi factori [1]: *(a)* schimbarea căderii de potenţial în stratul dublu electric şi *(b)* blocarea suprafeţei electrodului. Pentru reacţia de reducere a ionului de hidrogen, unde reacţia (Ia) este determinantă de viteză, viteza de reacţie este dată de relaţia:

$$i_c = k' [H^+] \exp\left\{-\frac{F}{RT}[\alpha\varphi_c + (1-\alpha)\psi_1]\right\} \quad (1)$$

Contribuţia stratului dublu electric, indicată în formulă prin potenţialul ψ_1, este introdusă prin doi factori: concentraţia diferită a ionului H^+ la interfaţă faţă de soluţie şi considerarea căderii de potenţial în stratul dublu electric. Cationii adsorbiţi specific la suprafaţa metalului deplasează potenţialul ψ_1 spre valori pozitive, ceea ce va duce la o mărire a supratensiunii hidrogenului şi, deci, la scăderea vitezei de coroziune. Este cazul adsorbţiei cationilor organici şi a aminelor în formă ionică, în inhibarea coroziunii fierului în medii acide. Anionii organici, de exemplu sulfoacizii, măresc viteza de coroziune.

În schimb, reacţia de ionizare, a cărei viteză rezultă din relaţia:

$$i_a = k'' \exp\left[-\frac{F}{RT} 2\beta(\varphi_a - \psi_1)\right] \quad (2)$$

este inhibată de anionii specific adsorbiţi, care deplasează potenţialul ψ_1 în partea negativă. Astfel, ionul I^- inhibă coroziunea fierului în soluţii acide. De asemenea, în cazul ionului pertechnatat, al cărui mecanism de acţiune nu poate corespunde celui al inhibitorilor pasivatori, deoarece curentul de reducere a cuplului Tc_{VII}/Tc_{VI} este mic, singura explicaţie a acţiunii sale de inhibare este adsorbţia [2].

Adsorbţia moleculelor organice produce, de asemenea, modificări importante în structura stratului dublu electric. Efectul de blocare a suprafeţei devine predominant, viteza de reducere a agentului oxidant fiind proporţională cu termenul $(1-\theta)$, unde θ este gradul de acoperire a suprafeţei metalului cu molecule de inhibitor.

Adsorbţia moleculelor de inhibitori organici reprezentată printr-o reacţie de înlocuire de forma:

$$I_{sol.} + H_2O_{ads.} \rightleftarrows I_{ads.} + H_2O \quad [IV]$$

este însoţită, în anumite cazuri, de formarea unor complecşi superficiali între ionii metalici şi moleculele de inhibitor. Astfel, D o n a h u e şi N o b e [3] consideră că în prezenţa unui inhibitor, dizolvarea activă a fierului dată de reacţiile:

$$Fe + OH^- \rightleftarrows (FeOH)_{ads.} + e \quad [V\,a]$$

$$(FeOH)_{ads.} \rightleftarrows (FeOH)^+ + e \quad [V\,b]$$

$$(FeOH)^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^- \quad [V\,c]$$

.....

$$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e$$

se desfăşoară simultan cu reacţiile:

$$(FeOH)_{ads.} + nI \rightleftarrows [(FeOH)\,I_n]_{ads.} \quad [VI\,a]$$

$$(FeOH)_{ads.} + nI_{ads.} \rightleftarrows [(FeOH)\,I_n]_{ads.} \quad [VI\,b]$$

$$[(FeOH)\,I_n]_{ads} \rightleftarrows [(FeOH)\,I_n]^+ + e \quad [VI\,c]$$

$$[(FeOH)\,I_n]^+ \rightleftarrows [FeI_n]^{2+} + OH^- \quad [VI\,d]$$

În funcţie de caracterul complecşilor formaţi, poate avea loc o accelerare a vitezei de coroziune sau formarea unui film protector pe suprafaţă.

Acelaşi mecanism este prezentat de T s a i şi H a c k e r m a n în cazul acţiunii amidelor asupra pasivării fierului [4]. Pe suprafaţa metalului are loc o competiţie între reacţiile:

$$Fe(H_2O) \rightleftarrows FeOH^0 + H^+ + e \quad [VII]$$

şi:

$$FeOH \cdot H_2O + A \rightleftarrows FeOH \cdot A + H_2O \quad [VIII]$$

ceea ce duce la o scădere a centrilor activi de pe suprafaţă şi, deci, la o scădere a curentului critic de pasivare. Adsorbţia inhibitorilor are loc şi pe filmul de pasivitate format, valorile curentului de pasivare fiind mai mici decît în absenţa inhibitorului şi scăzînd o dată cu creşterea concentraţiei inhibitorului. Influenţa asupra stării de pasivitate a inhibitorilor organici a fost pusă în evidenţă şi în cazul coroziunii fierului în soluţii ce conţin H_2S. Astfel, Hausler şi colab. [5] au observat că filmul de sulfură de fier este mai puţin penetrabil în prezenţa aminelor grase şi a diaminelor. Urmărind comportarea fierului în soluţie 0,5N Na_2SO_4 ce conţin 100 p.p.m. H_2S, R a d o v i c i şi R o m a n [6] au observat că acetatul de laurilamină determină apariţia unei curbe tipice de pasivitate (fig. 4), ceea ce este în concordanţă cu rezultatele autorilor amintiţi anterior.

2. Adsorbţia inhibitorilor de coroziune

Mecanismul unanim acceptat de acţiune a inhibitorilor de coroziune organici este adsorbţia pe suprafaţa metalului. Pentru inhibitorii de tip pasivator, adsorbţia pe suprafaţa metalului constituie doar faza primară. O serie de inhibitori organici prezintă un mecanism mai complicat de acţiune, adsorbţia fiind urmată de formarea unor complecşi superficiali sau de transformări chimice, cu formare de inhibitori secundari.

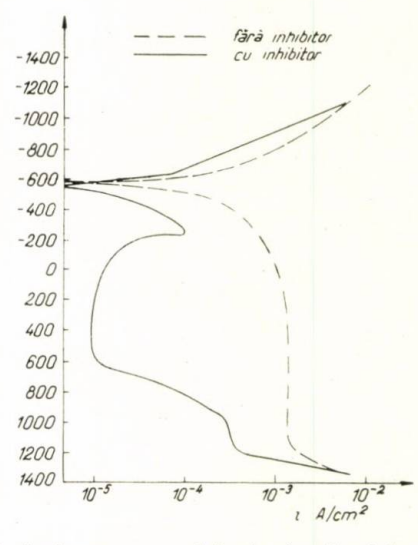


Fig. 4. Acţiunea acetatului de laurilamină asupra comportării electrochimice a unui oţel în soluţie 0,5 N $Na_2SO_4 + H_2S$.

Pentru stabilirea structurii celei mai indicate din punctul de vedere al eficacității de inhibare, măsurătorile de viteză de coroziune trebuie corelate cu determinări efectuate pentru studiul adsorbției în sine: măsurarea gradului de acoperire a suprafeței cu inhibitor, stabilirea izotermelor de adsorbție, precum și influența variației diferenței de potențial metal-soluție asupra adsorbției și desorbției. De asemenea, trebuie urmăriți factorii care acționează asupra tăriei legăturii metal—moleculă de inhibitor (caracterul metalului, structura moleculei de inhibitor, adsorbția altor particule).

Adsorbția inhibitorilor de coroziune constituie un caz particular al adsorbției la electrod. În toate cazurile, electrosorbția are loc printr-o reacție de înlocuire a moleculelor de solvent adsorbite pe suprafața electrodului. În același timp, electrosorbția se deosebește de adsorbția la interfața metal-gaz prin existența unei variabile în plus — variabila electrică. Primele cercetări asupra adsorbției la electrod au fost efectuate pe electrozi ideal-polarizabili (în special electrod de mercur). Astfel, s-a pus în evidență influența adsorbției specifice a ionilor și a adsorbției moleculelor organice asupra tensiunii superficiale și a capacității diferențiale a stratului dublu electric. S-a arătat că adsorbția moleculelor organice produce o scădere a capacității diferențiale a stratului dublu electric în apropierea potențialului de sarcină nulă și apariția unor vîrfuri de desorbție caracteristice în curbele capacitate — potențial. Adsorbția maximă a moleculelor organice în apropierea potențialului de sarcină nulă se poate explica doar prin rolul pe care îl joacă moleculele de solvent adsorbite la interfață [7].

În general, se admite că adsorbția are loc în același mod la interfața mercur — soluție și metal solid — soluție. Aceasta permite obținerea de date asupra folosirii unor inhibitori — zone de adsorbție în funcție de potențial — și chiar eficiența de inhibare prin studiul adsorbției pe mercur sau pe alte metale (de exemplu platină). Antropov [8] indică următoarea relație pentru determinarea eficienței unui inhibitor din schimbarea tensiunii superficiale a mercurului datorită adsorbției:

$$k = \delta \cdot \Delta\beta \qquad [3]$$

unde k este eficiența inhibitorului, δ — o constantă dependentă de tipul compusului, iar $\Delta\beta$ — schimbarea în tensiunea superficială.

În ceea ce privește mecanismul de adsorbție propriu-zis, se consideră că modul de orientare la interfață este dependent de polarizabilitatea moleculei la interfață. Majoritatea inhibitorilor de coroziune organici conțin o grupă polară care se leagă de suprafața metalului. Restul moleculei contribuie la grosimea stratului de adsorbție și are o influență deosebită asupra densității electronice pe grupa polară. În cazul moleculelor aromatice se pot admite două posibilități de interacție—grupă polară—metal și, respectiv, electronii π ai ciclului aromatic cu metalul. Aceste interacțiuni determină o orientare diferită a moleculei de inhibitor la interfață, orientare care depinde de diferența de potențial metal—soluție.

Principalele metode de studiu al adsorbției pe electrozi ideal-polarizabili, deci în absența reacțiilor de electrod, sînt electrocapilaritatea și curbele de capacitate diferențială în funcție de potențial. Studiul pe electrozi solizi este mult mai dificil. Curbele de tensiune superficială nu se pot obține, iar măsurătorile de capacitate diferențială sînt afectate de componenți faradaici. Un alt impediment al măsurătorilor pe electrozi solizi este legat de caracterul eterogen al suprafeței. Totuși, principala mărime folosită pentru adsorbția pe electrozi solizi este capacitatea diferențială a stratului dublu electric. Metodele experimentale permit o separare a componenților nefaradaici de cei faradaici. Dintre aceste tehnici de lucru, fac parte: măsurători în punte de curent alternativ la frecvențe înalte sau executarea măsurătorilor la mai multe frecvențe și extrapolarea curbelor C—$1/\omega_{1/2}$ la frecvență infinită, impulsuri galvanostatice și potențiostatice [9—12] etc. Pentru determinarea gradului de acoperire a suprafeței cu molecule de inhibitor din valorile capacității diferențiale a stratului dublu electric se utilizează de obicei teoria Frumkin (teoria celor două capacități paralele). Din relația de bază a teoriei:

$$q + q_{\theta=0}(1-\theta) + q_{\theta=1}\theta \qquad [4]$$

se obține prin diferențiere, în funcție de potențial:

$$C = C_{\theta=0}(1-\theta) + C_{\theta=1}\theta + (q_{\theta=1} - q_{\theta=0})\frac{d\theta}{dV} \qquad [5]$$

Pentru potențiale situate în apropierea potențialului de sarcină nulă, ultimul termen se poate neglija, și relația (5) devine:

$$\theta = \frac{C_{\theta=0} - C}{C_{\theta=0} - C_{\theta=1}}. \qquad [6]$$

Izotermele obținute pentru adsorbția moleculelor organice sînt, în general, izoterme de tip Frumkin:

$$\beta c = \frac{\theta}{1-\theta}\exp(2a\,\theta) \qquad [7]$$

Pentru obținerea directă a cantității adsorbite se utilizează izotopi radioactivi sau metode optice [13—14] (pe electrod sau din scăderea în soluție). Deoarece cantitatea adsorbită este extrem de mică, cele două metode sînt aplicabile doar în condiții speciale — volume de soluție mici și electrozi cu suprafață mare.

Un domeniu nou în ceea ce privește tehnica de lucru pentru studiul adsorbției la electrod îl constituie metodele optice de studiu al interfeței — elipsometrie și spectroscopie de reflexie. Cele două metode [15—16] vor permite obținerea de date asupra stării în care se găsesc particulele la interfață (orientare la interfață, transformările chimice ce au loc în timpul adsorbției). Lucru ce a fost rezolvat doar în mică măsură de metodele clasice.

3. Legătura dintre acoperirea suprafeței cu molecule de inhibitor și gradul de inhibare. Influența concentrației asupra gradului de inhibare

O dată cu creșterea concentrației inhibitorului în soluție, gradul de inhibare și gradul de acoperire a suprafeței cu molecule de inhibitor vor crește, între cele două mărimi existînd o proporționalitate. Curbele grad de inhibare-concentrație și prezintă de obicei o formă tipică de izotermă de adsorbție (fig. 5). În unele cazuri, moleculele de inhibitor acționează în

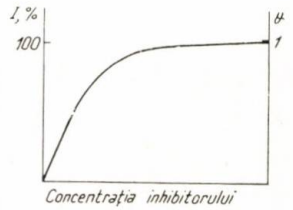
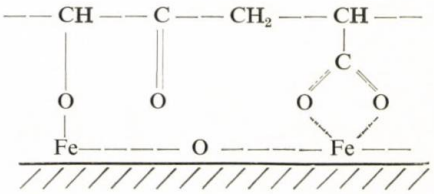


Fig. 5. Curbele gradului de acoperire și ale eficienței de inhibare în funcție de concentrația inhibitorului în soluție.

funcție de concentrație într-un mod diferit față de comportarea obișnuită. Astfel, benzilmercaptanul, care la o concentrație de 10^{-5} M produce o inhibare de 47% a coroziunii fierului în soluții acide, acționează ca stimulator la concentrații sub 10^{-6} M [17]. Explicația acestui fenomen este dată de Hackerman, care presupune că la un grad mic de acoperire are loc formarea unor cvasicomplecși pe zonele active care măresc viteza de coroziune. Alți inhibitori produc o scădere a gradului de inhibare la concentrații înalte. Aldehidele, datorită tendinței de a se reduce la alcooli, deci de a fi acceptori de hidrogen, măresc viteza de coroziune la concentrații apropiate de palierul curbei grad de acoperire — concentrație [18]. Curbe speciale pentru dependența vitezei de coroziune de concentrația inhibitorului sînt indicate de J o f a [19] pentru inhibarea coroziunii fierului în soluții acide cu tiouree și sulfocianură de potasiu. Această comportare este legată de descompunerea inhibitorilor. Trebuie amintit că o serie de substanțe, care în mod normal măresc viteza de coroziune, pot acționa ca inhibitori de coroziune la concentrații joase. Din această grupă fac parte ionii halogen și hidrogenul sulfurat.

Curbele gradului de acoperire și ale gradului de inhibare în funcție de concentrație pot prezenta pante diferite. După H a c k e r m a n [20], schimbarea pantelor celor două tipuri de curbe se datorește schimbării mecanismului de adsorbție. Astfel, pentru concentrații joase adsorbția este localizată și specifică, iar o dată cu creșterea concentrației adsorbția devine nelocalizată. La concentrații mari este posibilă formarea unor complecși superficiali pe suprafață. Astfel de complecși au fost puși în evidență în inhibarea coroziunii fierului în soluții de acid clorhidric cu amine sau aminoalcooli: $[HORNH_4]$ $[FeCl_4]$, $[HORNH_3]$ $[FeCl_3]$, $[RNH_4]$ $[FeCl_4]$ (cu metilamină, trimetilamină, piridină etc.).

Trecerea de la un film de adsorbție la un film de fază este uneori întîlnită la inhibitorii organici. Poling [21], într-un studiu asupra inhibării coroziunii fierului în soluții de acid clorhidric cu substanțe cu dublă și triplă legătură (alcool propargilic, acetilenă, 1-etinilciclohexan), a pus în evidență, prin studii în infraroșu, formarea unui film polimer de forma:



4. Transformări chimice ale inhibitorilor la interfață

Inhibitorii adsorbiți la interfața metal-soluție pot suferi transformări chimice, din care rezultă produși noi, care au, de asemenea, proprietăți de inhibare. Acest fenomen de inhibare a fost numit inhibare secundară. H o r n e r și colab. [22] indică următorul mecanism de producere a inhibitorilor secundari în cazul sulfoxizilor și oxidului de trifenilarsină:

$$(C_6H_5CH_2)_2SO + H^+ \rightleftharpoons [(C_6H_5CH_2)_2SOH]^+$$
$$(C_6H_5)_3AsO + H^+ \rightleftharpoons [(C_6H_5)AsOH]^+ \qquad (IX)$$

$$[(C_6H_5CH_2)_2SOH]^+ \xrightarrow[+H^+]{+2e} C_6H_5CH_2)_2S + H_2O$$
$$[(C_6H_5)_3ASOH]^+ \xrightarrow[+H^+]{+2e} (C_6H_5)_3As + H_2O \qquad (X)$$

Produșii rezultați pot fi adsorbiți pe metal, acționînd ca inhibitori (trifenilarsina sau, în cazul sărurilor de fosfoniu cuaternar, trifenilfosfină). Difenilsulfura nu asigură inhibarea coroziunii datorită desorbției.

Inhibitorii adăugați în mediu corosiv pot suferi transformări chimice datorită instabilității lor. Polimetiliminele cu număr mic de atomi de carbon în moleculă ($n = 2,3$) nu acționează ca atare în inhibarea coroziunii fierului în soluții de acid clorhidric [23]. Datorită tensiunilor din ciclu, au loc reacțiile:

$$m(CH_2)_2NH \rightarrow \overline{CH_2CH_2NH}_m \qquad (XI)$$

$$(CH_2)_3NH + HCl \rightarrow ClCH_2CH_2CH_2NH_2$$

$$m\,(CH_2)_3NH \rightarrow (CH_2CH_2CH_2NH)_m \qquad (XII)$$

Spectrul de adsorbție în infraroșu a pus în evidență formarea compușilor rezultați în reacțiile (XI) și (XII).

H a r t m a n și C o u g h l i n [24] au declanșat formarea de inhibitori secundari din acrilonitril, 4-vinilpiridină etc. prin iradiere cu radiații γ (Co^{60}). Acrilonitrilul și 4-vinilpiridina, precum și polimerii rezultați sînt buni inhibitori pentru coroziunea în acid clorhidric.

5. Influența structurii moleculei de inhibitor asupra gradului de inhibare

Structura moleculei de inhibitor — tipul grupei polare, numărul de atomi de carbon din moleculă, poziția și tipul substituenților — constituie principalul factor care determină adsorbția moleculei de inhibitor și, în consecință, eficiența de inhibare. Aminele alifatice liniare inhibă coroziunea fierului și oțelului în medii acide, în funcție de numărul atomilor de carbon din moleculă. Astfel, Mann, L a u e r și H u l t i n [25] aranjează aminele după gradul de inhibare în ordinea: propilamină > etilamină > metilamină. Această creștere a gradului de inhibare cu numărul de atomi de carbon din moleculă se datorește influenței pe care o are lanțul hidrocarbonat asupra densității electronice pe grupa polară. Același efect al lanțului alifatic asupra gradului de inhibare este observat și la mercaptani [15]. La un număr mare de atomi de carbon, deși densitatea de electroni

crește, adsorbția și, deci, gradul de inhibare scade. D r i m u ș [26] a observat că în cazul aminelor cu 6—12 atomi de carbon, cea mai mare protecție se obține la molecula cu 11 atomi de carbon în lanțul hidrocarbonat. Acest efect steric este observat și la o serie de compuși cu sulf. Astfel:

n-butilmercaptan > *s*-butilmercaptan > *t*-butilmercaptan, deși densitatea de electroni este mai mare pe ultimul compus.

Un rol deosebit în adsorbție îl joacă prezența altor grupări în moleculă, precum și existența dublelor sau triplelor legături. De exemplu, gradul de inhibare a coroziunii crește pentru seriile următoare în ordinea:

t-butilaminoetanol > *t*-butilamină > *t*-butildietanolamina [23]

1,4-butandiol > *cis*-2-buten-1,4-diol > 2-butin-1,4-diol [27].

Pentru prima serie, prezența celor două grupe OH în ultimul compus determină o adsorbție mult mai slabă decît în primii doi compuși. În a doua serie, dubla și tripla legătură asigură o interacție electroni π ai moleculei — metal, interacțiune mai puternică decît legătura OH-metal.

A r a m a k i și H a c k e r m a n [28] și H a c k e r m a n, H u r d și A n n a u d [29] au studiat mecanismul inhibării coroziunii fierului în soluții acide cu polimetilimine $(\overline{CH_2})_n NH$. În acest caz, inhibarea cea mai mare se obține pentru $n = 10$. Pentru 10 grupe CH_2, unghiul C—N—C este de 120°C, ceea ce duce la geometria orbitală sp^2 a atomului de azot. În consecință se formează o legătură puternică între electronii π ai moleculei și nivelurile libere ale fierului. O astfel de structură determină și o suprafață relativ mare a moleculei (suprafața efectivă de metal ocupată per moleculă). Urmărindu-se în paralel cu iminele ciclice și cîteva amine secundare, s-a arătat că principalul factor care determină eficiența inhibitorului este repartiția densității electronice pe moleculă, suprafața moleculară, numărul grupelor CH_2, greutate moleculară, tăria bazei avînd un rol secundar.

Repartiția densității electronice în moleculă constituie, de asemenea, principalul factor în stabilirea eficienței de inhibare pentru compuși aromatici. V o s t a și E l i a s e k [30], plecînd de la premisa că, în general, alegerea inhibitorilor de coroziune se face doar pe baza proprietăților lor fizico-chimice, fără a se acorda atenție efectelor interne și sterice, studiază inhibarea coroziunii fierului în HCl prin seria omologilor N-oxidpiridină cu substituenți în poziția γ din punctul de vedere al chimiei cuantice. Valorile cuantice calculate prin metoda LCAO sînt corelate cu eficiența de inhibare, punîndu-se astfel în evidență rolul pe care îl are în inhibare repartiția densității electronice pe moleculă. În acest sens trebuie explicată influența tipului și poziției substituenților la moleculele aromatice. Eficiența de inhibare crește în ordinea:

p-toluidină > *m*-toluidină > anilină

fapt care indică influența grupelor donoare de electroni și poziția lor asupra inhibării. Pentru un substituent acceptor de electroni (nitroanilină), molecula organică produce o accelerare a vitezei de coroziune. Influența pe care o au diferiții substituenți și interacțiunile dintre ei asupra configurației electronice a moleculei explică ordinea de inhibare în seria [31]:

fenol > *p*-cresol > *o*-cresol > pirocatehol > *o*-nitrofenol

6. Alți factori care influențează eficiența inhibitorilor organici de coroziune

În aplicarea unei protecții anticorosive prin folosirea unui inhibitor trebuie să se țină seama de natura metalului și compoziția mediului corosiv. După cum s-a arătat, adsorbția moleculelor organice este maximă în apropierea potențialului de sarcină nulă. Poziția potențialului de sarcină nulă față de potențialul de coroziune va da unele indicații asupra adsorbției moleculelor de inhibitor, și, în mod special, asupra adsorbției ionilor organici. Tipul metalului are o deosebită influență și asupra tăriei legăturii moleculă-metal. Metalele din grupa fierului avînd niveluri *d* libere au tendința de a adsorbi molecule organice cu electroni π. Un alt factor este tendința spre complexare și gradul de solubilitate a complecșilor formați. Inhibitorii de tip amină, buni inhibitori pentru fier, devin acceleratori ai coroziunii cuprului și aliajelor de cupru, datorită formării unor complecși solubili.

Adsorbția moleculelor neutre este influențată și de compoziția soluției, în special de natura anionilor. Inhibitorii organici de tip cationic, slabi inhibitori în soluții de H_2SO_4, au proprietăți mult mai bune în soluții de HCl. Adsorbția specifică a ionilor halogen sau a unor anioni organici adăugați în soluții H_2SO_4 determină o creștere pronunțată a inhibării[19]. În multe cazuri, inhibitorii organici își pierd proprietățile în soluții aerate neutre, adsorbția oxigenului împiedicînd adsorbția lor.

Temperatura mediului corosiv are, de asemenea, un rol important în procesul de inhibare. Din punct de vedere practic sînt importanți inhibitorii care nu se desorb la temperaturi înalte și, deci, nu-și pierd eficiența. În majoritatea cazurilor, însă, inhibitorii organici se desorb o dată cu creșterea temperaturii, rezultînd o scădere treptată a eficienței de inhibare.

Termeni folosiți în relații

Relația 1

i_c — curent catodic;
k' — constantă de viteză;
$[H^+]$ — concentrația ionilor de hidrogen în soluție;
F — numărul Faraday;
R — constanta gazelor;
T — temperatura în grade absolute;
α — coeficient de transfer;
φ_c — potențial catodic;
ψ_1 — potențial de adsorbție;

Relația 2

i_a — curent anodic;
k'' — constantă de viteză;
β — $(1-\alpha)$;
φ_a — potențial anodic.

Relația 4

q — sarcina pe suprafața metalului, $\theta = 0$ și $\theta = 1$ indicînd valorile pentru acoperire 0 și, respectiv, acoperire totală.

Relația 5

C — capacitatea diferențială a stratului dublu electric.

Relația 7

$\beta = e^{-\overline{\Delta G_0}/RT}$ $\overline{\Delta G_0}$ fiind energia liberă standard de adsorbție.

c — concentrația substanței organice în soluție, de fapt activitatea.

a — coeficient de interacție.

Bibliografie

1. Delahay, P. Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience, New-York, 1965.
2. Cartledge, G. H. J. Electrochem. Soc. **113,** 1966, p. 328.
3. Donahue, F. M. și Nobe, K. J. Electrochem. Soc. **118,** 1971, p. 28.
4. Keh-Chi Tsai, și Hackerman, N. J. Electrochem. Soc. **114,** 1967, p. 1013.
5. Hausler, R. N., Goeller, L. A., Zimmerman, R. P. și Rosenwald, R. H. Corrosion, **28,** nr. 1, 1972, p. 7.
6. Radovici, O. și Roman, E. date nepublicate.
7. O'M. Bockris, J., Devanathan, M. A. V. și Müller, K. Proc. Roy., **274A,** 1963, p. 55.
8. Antropov, L. Council of Sci and Inf. Res., New Delhi, 1960.
9. de Levie, R. Electrochim. Acta, **10,** 1965, p. 395.
10. Szklarska-Smialowska, Z., Dus, B. Corrosion, **23,** 1967, p. 130.
11. Pangarov, M., Christova, J., Atanasov, M. și Kerov, V. Electrochim Acta, **12,** 1967, p. 717.
12. Broad, R. J., Nackerman, N. J. Electrochem. Soc., **104,** 1957, p. 705.
13. Heusler, K. E. și Cartledge, G. H. J. Electrochem. Soc **108,** 1961, p. 733.
14. Conway, B. E., Barradas, R. G. și Zawidski, T. J. Phys. Chem., **62,** 1958, p. 686.
15. ***Optical Studies of Adsorbed Layers at Interface, Symposia of the Faraday Society, nr. 4, 1970.
16. Poling, G. W. Corrosion Sci., **10,** 1970, p. 359.
17. Trabanelli, G., Zuchi, P., Gullini, G. și Carassati, V. Werkstoffe u. Korrosion, **20,** 1969, p. 1012.
18. Poutilova, I. N., Balezin, S. A. și Barranik, V. P. Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, New York, 1960.
19. Jofa, Z. A. 2-ème Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion, Comptes rendus, I, Ferrara, 1966, p. 93.
20. Murakawa, T., Ngaura, S. și Hackerman, N. Corrosion Sci., 7, 1967, p. 79.
21. Poling, G. W. J. Electrochem. Soc. **114,** 1967, p. 1 209.
22. Horner, L., Ertel, H. și Hinrichs, H. Werkstoffe u. Korrosion, **22,** 1971, p. 930.
23. Aramaki, K. J. Electrochem. Soc. **118,** 1971, p. 1553.
24. Hartman, M. și Coughlin, R. W. Mat. Protection, **11,** 1972, p. 28, nr. 2.
25. Mann, Ch., Lauer, B., și Hultin, C. Ind. Engng. Chem., **28,** 1936, p. 1049.
26. Drimuș, I., Adamache, I. și Ludoșan, E. Inhibitori de coroziune, Ed. tehnică București, 1968.
27. Newman, D. S., Cary, J. Mc. și Heckaman, M. J. Electrochem. Soc. **118,** 1971, p. 541.
28. Aramaki, K. și Hackerman, N. J. Electrochem. Soc., **116,** 1969, p. 968.
29. Hackerman, N., Hurd, R. M. și Annaud, R. R. Corrosion, **18,** 1962, p. 37 t.
30. Vosta, J. și Eliàsek, J. Corrosion Sci., **11,** 1971, p. 223.
31. Subramanyan, N., Kapali, V. și Venkitakrishna, S. Iyer, Corrosion, Sci., **11,** 1971, p. 115.

▼ ▼ ▼

BREVETE

BREVET nr. 54.338

Dosar nr. 65.257
Data înregistrării: 10.12.1970
Data publicării: 25.08.1972
Autori: Chim. Gheorghe Iordache
Dr. ing. Gheorghe Rădulescu
Dr. ing. Ion Zîrnă
Chim. Venera Kalmuțki
Ing. Gheorghe Alboteanu
Chim. Stelu Aldescu
Ing. Ion Ocneanu
Ing. Constantin Petre

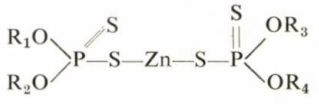
C.I.B.: C 10 m, 1/08
C 10 m, 48
(52) Cl: 23 c, 1/01
C.Z.U.: 62.892.8
(088.8)
Titular: Institutul de cercetare tehnologică pentru prelucrarea țițeiului-Ploiești

Aditiv antioxidant pentru uleiuri lubrifiante și procedeu pentru obținerea lui

Invenția se referă la un aditiv antioxidant, anticorosiv și antiuzură, destinat îmbunătățirii calității uleiurilor lubrifiante, precum și la un procedeu pentru obținerea acestui aditiv.

Substanțele cunoscute cu proprietăți antioxidante și anticorosive care conțin fosfor și sulf și sînt folosite ca aditivi pentru uleiuri lubrifiante, au o stabilitate relativ redusă în condiții de stocare și exploatare și se obțin prin procedee relativ complicate, din materii prime deficitare.

Aditivul antioxidant pentru uleiuri lubrifiante — conform invenției este constituit din circa 83% greutate din substanță avînd formula de tipul:



Conține minimum: 8% fosfor, 16% sulf, 8% zinc, iar radicalii R_1, R_2, R_3 și R_4 sînt indentici sau diferiți, provenind din alcooli $C_4 - C_8$.

Aditivul mai conține aproximativ 15% greutate — ulei parfinos avînd viscozitate de 3—5°E la 50°C și în jur de 2% greutate ulei de terebentină ca stabilizant.

BREVET nr. 54.939

Dosar nr. 62.677
Data înregistrării: 6.03.1970
Data publicării: 30.09.1972
Autori: chim. Marin Vitan
ing. Elena Bălă
ing. Ștefan Orosz
Constantin Ciupea
Anton Stoca

C.I.B.: C 07. c, 79/34
(52) Cl: 12 q, 14/04
C.Z.U. 547 562.31
Titular: Institutul de cercetări chimico-farmaceutic — București

Procedeu de obținere a *p*-nitrofenolului

Invenția se referă la un procedeu de obținere a *p*-nitrofenolului din *p*-nitrofenol, prin reacția între *p*-nitrofenolatul de sodiu și clorura de etil într-un solvent aprotic polar.

Procedeul conform invenției folosește *p*-nitrofenolatul de sodiu anhidru, iar clorura de etil gazoasă se introduce pe măsura consumării în reacție la presiune atmosferică recuperînd solventul folosit prin distilare și recirculîndu-l.

Avantajele procedeului descris în invenție sînt următoarele:

— folosind ca materie primă *p*-nitrofenolatul de sodiu anhidru (roșu) se evită hidratarea mediului de reacție și se favorizează conversia cantitativă și randamentul maxim;

— procedeul este economic și are o productivitate ridicată fiind în special indicat pentru producția de tonaj mare;

— recuperarea solventului din mediul de reacție se face în proporție de circa 98% și poate fi recirculat fără alte prelucrări;

— lucrînd la presiunea atmosferică, aparatura necesară este mult simplificată.

S. Weissbuch și H. W. Unterman

Metode microbiologice automate de determinare a antibioticelor

S-a afirmat în mod justificat că descoperirea antibioticelor a contribuit în mod substanțial la dezvoltarea unei ramuri a analizei microbiologice, și anume a celeia care se ocupă cu determinarea substanțelor care inhibă dezvoltarea microbiană [1].

La determinarea antibioticelor, metodele microbiologice prezintă avantajul că evidențiază substanța biologic activă față de microorganismul test folosit.

În metodele fizico-chimice de analiză bazate pe reacția anumitor grupări din molecula antibioticului, deseori compușii de degradare însoțitori, înrudiți structural cu acesta, dar inactivi din punct de vedere biologic, interferă.

Deși laborioase, implicînd multe operații, metodele microbiologice de determinare sînt uneori preferate celor fizico-chimice, datorită specificității și sensibilității superioare, precum și posibilității de a stabili activitatea antibacteriană intrinsecă [2].

Rezultată din necesitatea efectuării într-un timp mai scurt a multiplelor analize impuse de metodologiile în vigoare, automatizarea metodelor microbiologice a dus la creșterea eficienței și a acurateței determinărilor.

În principiu, analiza microbiologică implică punerea în contact a antibioticului cu un microorganism test (sensibil față de antibioticul respectiv), aflat într-un mediu nutritiv adecvat. După incubare, microorganismul se dezvoltă mai mult sau mai puțin în funcție de concentrația antibioticului. Gradul de dezvoltare a microorganismului test se determină turbidimetric, prin măsurarea intensității absorbției luminii de către suspensia microbiană sau respirometric, măsurînd bioxidul de carbon respirator al microorganismului [3].

H u c k e și R o c h e [4] au fost primii care au subliniat avantajele automatizării analizelor microbiologice în laborator, prezentînd un sistem digital de înregistrare, pentru determinări fotometrice, cu măsurarea automată a mărimii zonelor de difuziune pe plăci Petri și prelucrarea automată a datelor.

G e r k e și colaboratorii [5] au publicat primul articol referitor la biodeterminările cu flux continuu, atît pentru analiza turbidimetrică, cît și pentru cea respirometrică.

Automatizarea analizelor microbiologice este prezentată în unele tratate de bază [6, 7], iar aplicarea metodelor fizico-chimice automate de analiză în industria de antibiotice a constituit subiectul unui recent referat de ansamblu [8].

Biodeterminarea automatizată a antibioticelor

În figura 1 se redă o schemă generalizată, valabilă atît pentru metoda turbidimetrică, cît și pentru cea respirometrică [3].

Standarde și probe de antibiotic sînt introduse într-un distribuitor de probe. Pompa dozatoare aspiră succesiv fiecare probă, o introduce în sistem și o amestecă cu un diluant. Între probele succesive se aspiră formaldehidă sau o altă substanță adecvată pentru dezinfectarea sistemului.

O porțiune din curentul diluat se amestecă apoi cu cel de inocul și mediul nutritiv și este introdusă într-o serpentină de incubare.

În perioada de incubare de circa 50 min, microorganismele se dezvoltă și respiră proporțional cu concentrația de antibiotic.

Curentul de lichid care iese din serpentine este apoi analizat continuu, turbidimetric sau respirometric

1. *Analiza turbidimetrică automată a antibioticelor*

Primele încercări de automatizare a tehnicilor microbiologice s-au făcut folosind metoda turbidimetrică.

S-au descris sisteme de mecanizare a tuturor fazelor determinării turbidimetrice [9, 10], iar recent s-a publicat un referat despre analiza turbidimetrică automată a antibioticelor [11].

P l a t t și colaboratorii [12], reluînd lucrările altor autori [5], au dezvoltat această tehnică pentru analiza unor antibiotice, ca: peniciline, tetracicline, bacitracină și vernamicine, unele fiind în amestec cu polimixina sau neomicina.

Precizia analizei este de 4%, iar durata medie de 3 1/2 min.

Același autor și colaboratorii [13] au elaborat o metodă de diluare automată, folosind autoanalizorul pentru determinarea turbidimetrică a antibioticelor.

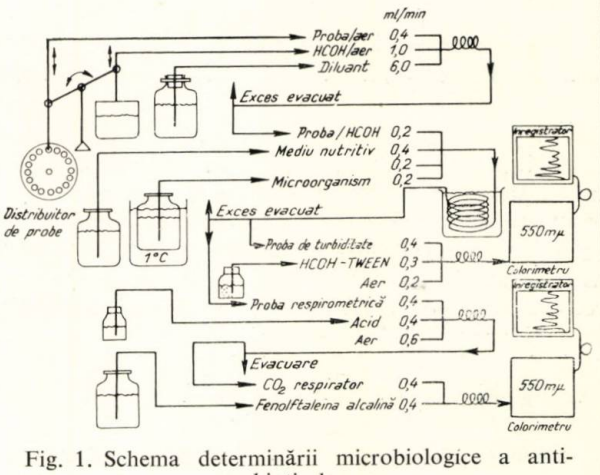


Fig. 1. Schema determinării microbiologice a antibioticelor.

Durata diluării pînă la un nivel constant de creştere a microorganismelor este direct proporţională cu concentraţia antibioticului. Această tehnică, denumită *biodeterminarea cronometrică*, s-a aplicat la oxacilină, dicloxacilină, tetraciclină, dihidrostreptomicină, neomicină şi acid fusidic.

S-a studiat sensibilitatea relativă a metodei în raport cu cea aplicată pentru penicilina G, găsindu-se o bună concordanţă a metodei automate cu cea turbidimetrică convenţională.

T s u j i şi colaboratorii [14] au folosit un sistem de citire automată la analizele turbidimetrice, iar Mc M a h a n [9], utilizînd, de asemenea, un sistem automat, a realizat 50 de analize pe oră.

B u r n s şi H a n s e n [10] au descris un sistem complet automatizat de analiză turbidimetrică. Ei pornesc de la mediile de fermentaţie pe care le filtrează automat, le diluează şi adaugă inocul; probele se incubează şi se calculează rezultatele cu ajutorul unui computer, viteza de analiză fiind de 40 pe oră.

Ulterior, s-au adus ameliorări substanţiale acestei metode, şi anume, reducerea la jumătate a costului aparaturii, micşorarea la o treime a gabaritului acesteia, mărirea vitezei de lucru de 3 ori [15].

Analiza tetraciclinelor. G u a l a n d i şi M o r i s i [16] au determinat tetraciclinele (tetraciclina bază şi clorhidrat şi N-metil-N-hidroxietilpiperazintetraciclina) cu ajutorul unui aparat turbidimetric automat, capabil să efectueze pînă la 300 de analize pe oră. Abaterea-standard este de aproximativ 2%.

Aceiaşi autori [17] descriu analiza tetraciclinelor singure sau în amestec cu alte antibiotice, folosind acelaşi aparat.

Procedeul include determinarea clorhidratului de tetraciclină, a clortetraciclinei, a oxitetraciclinei, a demetilclortetraciclinei, a N(1-pirolidinilmetil) tetraciclinei, precum şi a tetraciclinei în amestec cu oleandomicină, cloramfenicol sau penicilină.

Un aparat automat bazat pe cel descris de G u a l a n d i şi M o r i s i a fost utilizat şi de alţi autori [18] pentru determinarea tetraciclinelor, rezultatele fiind în concordanţă cu cele obţinute prin metoda difuziunii în agar.

Folosind un analizor turbidimetric automat, M a c c a r i şi colaboratorii [19] determină tetraciclina, clortetraciclina şi oxitetraciclina formele bază şi clorhidrat, pirolidinometiltetraciclina şi cloramfenicolul hemisuccinat de pirolidinometiltetraciclină, precum şi antibioticele cloramfenicol şi eritromicina estolat.

Se prezintă ameliorările aduse aparaturii, pentru obţinerea unor rezultate mai precise, şi o metodă matematică rapidă, care poate fi folosită în locul metodelor grafice, pentru calcularea activităţii probelor. Analiza statistică arată că metoda turbidimetrică automată dă rezultate mult mai precise decît cea manuală, cu economisire de timp şi materiale.

Alţi autori [20] au descris determinarea tetraciclinei asociate cu alte antibiotice folosind *B. cereus*. Rezultatele sînt comparate cu cele obţinute prin folosirea de *E. coli*.

Analiza altor antibiotice. Au fost determinate turbidimetric, cu ajutorul unui analizor automat, antibioticele: tetraciclina, novobiocina, dihidronovobiocina, cloramfenicolul, streptomicina, dihidrostreptomicina, rifamicina *SV*, rifamicina *B* dietilamida şi rifampicina [21].

Abaterea-standard este de aproximativ 2%, iar rezultatele concordă cu cele ale metodei manuale.

S-a mai descris [22] analiza turbidimetrică semiautomată a antibioticului moenomicina.

Ca un dezavantaj al metodei turbidimetrice se consideră durata analizei şi necesitatea de a folosi două pompe dozatoare, ceea ce face ca procedeul să fie costisitor [23].

2. *Analiza respirometrică automată a antibioticelor*

Diferiţi autori au considerat că, în locul măsurării directe a gradului de dezvoltare a unui germene, s-ar putea determina un parametru fiziologic proporţional cu creşterea microorganismului considerat. Un astfel de parametru trebuie să reflecte fidel influenţa antibioticului asupra microorganismului-test şi să poată fi măsurat în mod simplu şi cu o precizie satisfăcătoare. În acest sens s-a folosit măsurarea bioxidului de carbon respirator al unor germeni ca. *E: coli*, *S. aureus* etc., de unde provine şi denumirea metodei [23].

Ca microorganisme-test se utilizează, în general, cele care produc cantităţi mari de CO_2 şi prezintă sensibilitate la antibiotice.

G e r k e şi colaboratorii [24] descriu detaliat parametrii critici ai acestei metode. Se recomandă îmbogăţirea conţinutului nutritiv al mediului, pentru a stimula o producere maximă de CO_2 şi reducerea la minimum a efectului contaminanţilor din probele de antibiotic.

Analiza respirometrică a tetraciclinelor şi a antibioticelor poliene. Tetraciclinele şi antibioticele poliene inhibă procesele respiratorii ale anumitor microorganisme.

Pe acest principiu s-a descris o metodă microbiologică automată de determinare a acestor antibiotice, prin măsurarea continuă a bioxidului de carbon respirator [5].

Într-un articol ulterior [25], s-a prezentat o serie de ameliorări aduse aparaturii, rezultatele fiind în concordanţă cu cele ale metodelor fotometrice şi de difuziune în agar. Metoda automată este de trei ori mai eficientă decît metodele convenţionale. Ea s-a aplicat tetraciclinei, hidroxitetraciclinei, demetilclortetraciclinei, precum şi amfotericinei B.

M a r t e n [26] a descris o metodă de analiză a tetraciclinei, bazată pe scăderea concentraţiei de CO_2, care este proporţională cu cea de antibiotic.

În cazul polienelor, fungicromina şi amfotericina A şi B, s-a mai aplicat tehnica diluţiei continue, pentru caracterizarea şi determinarea cantitativă [27].

O tehnică similară fusese utilizată pentru aceleaşi antibiotice şi de M e n z i e s, pentru determinarea calitativă şi cantitativă, utilizînd reacţia respirometrică a unui microorganism test [28].

Determinarea respirometrică automată a tetraciclinelor şi a antibioticelor poliene (amfotericina B şi nistatina) mai este prezentată şi în altă lucrare [6].

Analiza altor antibiotice. S h a w şi D u n c o m b e [29] au aplicat principiul culturii continue a microorganismului-test la metoda automată de determinare

microbiologică a antibioticelor, prin măsurarea bioxidului de carbon respirator.

Metoda s-a aplicat probelor cu concentrații ridicate de benzil-penicilină, streptomicină, neomicină, novobiocină și cefalosporină C. Pentru probe cu conținut scăzut de antibiotic s-a sugerat o modificare a metodei.

Aceiași autori [30], confirmînd rezultatele obținute anterior pentru tetracicline și poliene [25], au demonstrat că metoda este valabilă și pentru alte antibiotice, ca: bacitracina, novobiocina, benzilpenicilina, fenoximetilpenicilina, cefalosporina sodică C, streptomicina sulfat și neomicina sulfat.

S-au efectuat 40 de analize pe oră, cu o precizie și o reproductibilitate satisfăcătoare.

Dewart și colaboratorii [31] au descris o metodă microbiologică automată aplicată la streptomicină, dihidrostreptomicină, cloramfenicol, tetraciclină, clortetraciclină, polimixină și stafilomicină.

Metodele care folosesc autoanalizorul sînt mai precise și eficiente decît cele uzuale fotometrice și difuzimetrice.

Se pot analiza diferite antibiotice în aceeași zi.

Folosind un inocul preparat și conservat la fel, Jones și Palmer [32] au adaptat metoda lui Shaw și Duncombe [29, 30], pentru a ameliora reproductibilitatea rezultatelor la analiza penicilinelor de semisinteză, ampicilina și carbenicilina.

S-a obținut o relație liniară pentru concentrații de 80—180 μg/ml ampicilină și de 500—1000 μg/ml carbenicilină.

Respectînd detaliile de tehnică și alți factori, procedeul este adecvat pentru analiza de rutină a celor două antibiotice [33].

S-a descris o metodă de determinare microbiologică automată a neomicinei din produse farmaceutice.

Bioxidul de carbon produce o modificare a culorii soluției de fenolftaleină tamponate, care se măsoară colorimetric. Metoda se poate aplica la analize de rutină a preparatelor galenice, care conțin neomicină [34].

Payan și colaboratorii [35] au analizat biologic colistina cu ajutorul unei aparaturi automate, măsurînd spectrofotometric CO_2 degajat.

Prin aceeași tehnică s-a cercetat acțiunea metansulfonatului de colistină în diverse condiții și, îndeosebi, efectul său retard [36].

Această posibilitate prezintă perspective interesante în efectuarea unor analize similare și la alte antibiotice.

Microorganisme folosite și precizia analizelor microbiologice automate

În general, se remarcă faptul că se pot determina respirometric numeroase antibiotice cu un număr relativ restrîns de microorganisme, după cum rezultă și din tabela 1.

Datele privind precizia biodeterminărilor automate, în comparație cu cele manuale, sînt redate în tabela 2. Se constată o bună concordanță a rezultatelor, însă pot surveni diferențe în anumite condiții de lucru.

Dacă proba este prea opalescentă sau conține o cantitate excesivă de CO_2, se produc erori sistematice;

Tabela 1

ANTIBIOTICE ANALIZATE ȘI MICROORGANISME UTILIZATE ÎN BIODETERMINĂRI AUTOMATE

Antibiotic	Microorganism test	Metoda folosită	Bibiliografie
Penicilina G	*Ec*	*R*	29, 30
	Sa	*R*	30
	Sf	*T*	12
Penicilina V	*Ec*	*R*	30
	Sa	*R*	30
Ampicilina	*Sf*	*T*	12
Streptomicina	*Ec*	*R*	5, 29, 30, 31
	Ec	*T*	21
	Sa	*R*	30
	Kp	*T*	5
Dihidrostreptomicină	*Ec*	*T*	21
	Ec	*R*	31
Tetracicline	*Ec*	*R*	5, 6, 21, 25, 31
	Ec	*T*	18
	Sf	*T*	12
	Kp	*T*	5, 21
	Bc	*T*	20
Amfotericină A	*Ct*	*R*	28
Amfotericină B	*Ct*	*R*	5, 6, 25, 28
Amfotericină B	*Sc*	*R*	25
Bacitracină	*Ec*	*R*	30
	Sa	*R*	30
	Sf	*T*	12
Cefalosporina C	*Ec*	*R*	29, 30
	Sa	*R*	30
Cloramfenicol	*Ec*	*R*	31
	Ec	*T*	21
Colistină	*Ec*	*R*	35
Fungicromină	*Ct*	*R*	28
Neomicină	*Ec*	*R*	5, 29, 30, 31, 34
	Sa	*R*	30
	Kp	*T*	5
Nistatina	*Ct*	*R*	5, 6
Novobiocină	*Ec*	*R*	29, 30
	Ec	*T*	21
	Kp	*T*	21
	Sa	*R*	30
Dihidronovobiocină	*Ec,Kp*	*T*	21
Polimixină	*Ec*	*R*	31
	Sf	*T*	12
Rifamicine	*Ec*	*T*	21
Stafilomicină	*Sa*	*R*	31
Tiostrepton	*Sf*	*T*	12
Vernamicina A și B	*Sf*	*T*	12

R = respirometric: *T* = turbidimetric; *Ec* = *Escherichia coli*; *Sa* = *Staphylococcus aureus*; *Sc* = *Saccharomyces cerevisiae*; *Sf* = *Streptococcus faecalis*; *Kp* = *Klebsiella pneumoniae*; *Ct* = *Candida tropicalis*; *Bc* = *Bacillus cereus*.

dacă mai există în probă un alt agent antimicrobian, rezultatul este denaturat.

În cazul neomicinei, de pildă, din preparatele farmaceutice, care constau din componenții A și B, ambele active biologice, dar avînd o acțiune diferită asupra microorganismului-test, rezultatul analizei poate varia sensibil în funcție de concentrațiile respective ale formelor A și B [3].

Se apreciază [3] că o determinare automată ar fi de 2—10 ori mai eficientă decît una manuală, luînd în considerare numărul de analize și orele de lucru necesare în ambele cazuri.

Alte aplicații și perspective

S-au descris numeroase sisteme automate de determinare a antibioticelor din diverse medii biologice și lichidele din organism.

Tabela 2

PRECIZIA BIODETERMINĂRILOR AUTOMATE

Antibiotic	Metoda manuală	Raportul rezultatelor autom/manual	Bibliografie
Tetracicline	*T*	1,03	[25]
Tetracicline	*D*	0,97	[25]
Tetracicline	*D*	1,00	[31]
Streptomicină	*D*	1,00	[29]
Amfotericină *B*	*T*	0,99	[25]
Amfotericină (preparate)	*T*	1,03	[25]
Neomicină	*D*	1,03	[34]
Polimixină	*D*	1,03	[31]
Virginiamicină	*D*	0,99	[31]
Virginiamicină	*T*	1,02	[31]
	Media	1,01	—

D = difuzimetric; *T* = turbidimetric.

Astfel, s-au menţionat dispozitive automate de diluare a probelor, aplicarea acestora pe suprafaţa plăcilor cu agar şi măsurarea zonei de inhibiţie rezultate, respectiv a concentraţiei inhibitorie minime a antibioticelor [37, 38].

Falch şi Hedén [39] au descris un prototip al unui instrument care poate să prepare un flux continuu de agar înclinat, să aplice proba, să efectueze incubarea şi să citească zonele de inhibare formate.

Pagano [40] a modificat metoda difuzimetrică prin fotografierea plăcilor incubate şi proiectarea imaginii, urmată de măsurarea semiautomată a diametrului zonelor de inhibiţie. El a aplicat principiul diluţiei continue la metoda turbidimetrică.

Determinarea diametrului zonei de inhibiţie se poate face şi cu un dispozitiv de proiectare de tip Zeiss. Acurateţea citirilor depăşeşte pe cea a metodelor uzuale [41].

O tehnică similară a fost folosită cu succes pentru antibioticul nizina [42].

S-au descris contoare automate pentru colonii de microorganisme [43, 44], precum şi factori de corecţie pentru mărirea preciziei aparaturii [45].

Bowman şi colaboratorii [46] au descris un analizor fotoelectric care măsoară creşterea bacteriană în agar nutritiv.

S-a mai prezentat un analizor indirect cu spot mobil pentru măsurarea şi identificarea microorganismelor prin studierea morfologiei coloniei [47].

Pentru studierea mecanismului inactivării enzimatice a nizinei, Jarvis [48] a efectuat un studiu de distribuţie în contracurent, folosind un computer digital şi o tehnică statistică.

Artur [49] a descris respirometre cu înregistrare automată, care permit stabilirea consumului de oxigen în culturi biologice.

Determinarea rapidă a antibioticelor din sînge şi a altor lichide biologice, descrisă de Faine şi Knight [50], ar putea fi automatizată, mărindu-se astfel numărul de analize în unitatea de timp, prin scurtarea duratei de efectuare.

Deşi dozarea în flux continuu a antibioticelor nu este încă folosită ca metodă curentă, introducerea acestor procedee în practică este reclamată, în fluxul tehnologic de fabricare a antibioticelor, de necesitatea de a putea determina în 2—4 ore sensibilitatea microorganismelor izolate din probele clinice la diverse antibiotice şi de a detecta substanţele antimicrobiene din lichidele din organism, spre a stabili eficacitatea tratamentului aplicat.

De asemenea, se impune urmărirea continuă a resorbţiei, distribuţiei şi eliminării preparatelor antibiotice administrate, lucru dificil de realizat prin procedee neautomatizate [3].

Rezolvarea acestor probleme pe care le ridică atît industria de antibiotice, cît şi clinicile implică un grad tot mai avansat de automatizare a analizelor.

Bibliografie

1. Oberzill, W., Mikrobiologische Analytik, Ed. Hans Carl. Nürenberg 1967, p. 4.
2. Kuzel, N. R., Roudebush, H. E. şi Stevenson, Ch. E. J. pharm. Sci. **58**, 1969, p. 381
3. Gerke, J. R. şi Ferrari, A., Automation in Analytical Chemistry, Technicon Symposia 1967, **I**, Mediad Inc., N.Y. 1968, p. 531.
4. Hucke, M., Dorothy şi Roche, Ch. H., Antibiotics Ann. 1959—60, p. 556.
5. Gerke, J. R., Haney, T. A., Pagano, J. F. şi Ferrari, A. Ann. N. Y. Acad. Sci. **87**, 1960, p. 782.
6. Haney, T. A., Gerke, J. R. şi Pagano, J. F., Kavanagh (Ed) Analytical Microbiology Acad. Press, New York, 1963, p. 219
7. Hartman, P. A., Miniaturized microbiological methods. Acad. Press. New York, 1968, p. 165.
8. Weissbuch, S. şi Unterman, H. W. Rev. Chim. **24**, nr. 4. p. 301.
9. McMahan, J. R. Ann. Acad. Sci. N. Y. **130**, 1965, p. 680.
10. Burns, D. A. şi Hansen, G. D. Ann Acad. Sci. N.Y. **153**, 1968, p. 541.
11. Fugono, T. Takeda Kenkyusho Ho, **29**, 1970, p. 342 (ref. Chem. Abstr. **73**, 1970, p. 240).
12. Platt, T. B., Gentile, J. şi George, M. J., Ann. Acad. Sci. N.Y. **130**, 1965, p. 664.
13. Platt, T. B., Weisblatt, H. şi Guevrekian, L., Ann. Acad. Sci. N.Y. **153**, 1968, p. 571.
14. Tsuji, K., Griffith, D. A. şi Sperry, C. C., Appl. Microbiol. **15**, 1967, p. 145.
15. Burns, D. A., Williams, P. R. şi Hansen, G. D., Biotechn. a. Bioeng. **11**, 1969, p. 1011.
16. Gualandi, G. şi Morisi, G., Annali Ist. sup. Sanità, **3**, 1967, p. 589.
17. Morisi, G. şi Gualandi, G., Annali Ist. sup. Sanità, **4**, 1968, p. 596.
18. de Carneri, I. şi Meinardi, G., Farmaco, Ed. prat. **23**, 1968, p. 439.
19. Maccari, M., Sardi, A. şi Santoro, B., Farmaco, Ed. prat. **24**, 1969, p. 285.
20. Viola, L., Vianello, S. şi Cavatorta, L., Farmaco, Ed. prat. **25**, 1970, p. 315.
21. Simoncini F., Rangone, R. şi Calanni, C., Farmaco, Ed. prat. **23**, 1968, p. 559.
22. Präve, P., Appl. Microbiol., **15**, 1967, p. 950.
23. Grenie, D., Crockett, R. şi Mesnard, P., Chim. Analyt, **52**, 1970, p. 245.
24. Gerke, J. R., Haney, T. A. şi Pagano, J. F., Ann. N Y. Acad. Sci. **93**, 1962, p. 640.
25. Haney, T. A., Gerke, J. R., Madigan, M. E., Pagano, J. F. şi Ferrari, A., Ann. Acad. Sci. N.Y. **93**, 1962, p. 627.
26. Marten, J. F., Mfg. Chem. **36**, 1965, p. 25 (ref. Anal. Abstr. **13**, 1966, nr. 7053).
27. Pagano, J. F., Haney, T. A. şi Gerke, J. R., Ann. Acad. Sci. N.Y. **93**, 1962, p. 644.
28. Menzies, J. D., Can. J. Microbiol. **6**, 1960, p. 583 (ref. in (2).
29. Shaw, W. H. C. şi Duncombe, R. E., Analyst, **88**, 1963, p. 694.
30. Shaw, W. H. C. şi Duncombe, R. E., Ann. Acad. Sci. N.Y. **130**, 1965, p. 647.
31. Dewart, R., Naudts, F. şi Lhoest, W. Ann. Acad. Sci. N.Y. **130**, 1965, p. 686.
32. Jones, A. şi Palmer, G. Analyst, **95**, 1970, p. 463.
33. Grimshaw J. J. şi Jones, A. Analyst. **95**, 1970, p. 466.
34. Greely, V. J., Hall, W. W., Michaels, T. P. şi Sinotte, L. P., Ann. Acad. Sci. N.Y. **130**, 1965, p. 657.
35. Payan, J. M., Tanguy, F. şi de Laiudie, P., Ann. pharm. franc. **23**, 1965, p. 117.
36. Payan, J. M., Prod. et Prob. Pharm. **22**, 1967, p. 665.
37. Di Cuollo, C. J., Guarini, J. R. şi Pagano, J. F., Ann. Acad. Sci. N.Y. **130**, 1965, p. 672.
38. Trotman, R. E., J. Clin. Pathol. **20**, 1967, p. 770.
39. Falch, E. A. şi Hedén, C. G. Ann. Acad. Sci. N.Y. **130**, 1965, p. 697.
40. Pagano, J. F., Methods Drug Eval. Proc. Int. Symp. Milan 1965, p. 351 (ref. Chem. Abstr. **67**, 1967, p. 2 802).
41. Stutter, E., Steiniger, H. şi Bradler, G., Jena Rev. **13**, 1968, p. 20.
42. Jarvis, B. Journal of Diary Science **49**, 1966, p. 318.
43. Mansberg, H. P., Science, **126**, 1957, p. 823.
44. Ingels, N. B. şi Daughters, G. T., Rev. Sci. Instr. **34**, 1968, p. 115.
45. Malligo, J. E., Appl. Microbiol. **13**, 1965, p. 931.
46. Bowman, R. L., Blume, P. şi Vurek, G. G., Science **158**, 1967, p. 78.
47. Glaser, D. A. şi Wattenburg, W. H., Ann. Acad. Sci. N.Y. **139**, 1966, p. 243.
48. Jarvis, C. Proceed. Biochem. Soc. Biochem. J. **108**, 1968, p. 8.
49. Artur, R. M., Appl. Microbiol. **13**, 1965, p. 125.
50. Faine, S. şi Knight, D. C. Lancet 1968, p. 375 (ref. Analyt Abstr. **17**, 1969, nr. 3622).

O. Toma şi T. Crişan

Determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică a conţinutului de fier, zinc, crom şi sodiu din catalizatori

Cunoaşterea exactă a compoziţiei catalizatorilor prezintă un interes practic deosebit, de această compoziţie depinzînd, în primul rînd, performanţele — randament, selectivitate etc. — ale procesului respectiv.

Literatura de specialitate indică, în general, pentru determinarea Fe, Cr, Zn şi Na din catalizatori metode chimice. Folosirea metodelor chimice presupune, de obicei, efectuarea unor serii întregi de operaţii — precipitare, filtrare, uscare, calcinare, cîntărire etc., fapt care conferă metodelor respective o durată mare de timp şi o precizie scăzută. Înlăturarea acestor neajunsuri, se realizează folosind metoda spectrofotometriei de absorbţie atomică — metodă rapidă şi precisă.

Aparatura folosită

Spectrofotometrul de absorbţie atomică „UNICAM SP — 90" prevăzut cu lămpi catodice de tip Hallow, schimbător automat de probe „SP-92" compresor de aer „SP-93" şi înregistrator „SP-20".

Condiţii instrumentale standard

	Fier	Zinc	Crom	Sodiu
Lungimea de undă, mμ	284,3	213,9	257,9	589,0
Fantă, mm	0,1	0,4	0,08	0,04
Arzător	aer-acetilenă tip fluture	aer-acetilenă tip fluture	aer-acetilenă tip fluture	aer-acetilenă tip Meker
Înălţimea arzătorului, cm	1,0	0,2	0,4	2,0
Curentul lămpii, mA	15	12	10	—
Presiune aer, kg/cm^2	2,1	2,1	2,1	2,1
Presiune acetilenă, kg/cm^2	0,7	0,7	0,7	0,7
Debit aer, l/min	5	5	5	5
Debit acetilenă, l/min	1,01	1,3	1,0	0,3

Reactivii folosiţi

— acid sulfuric concentrat p.a.;
— acid fosforic concentrat p.a., d = 1,71;
— acid percloric concentrat p.a.;
— azotat de amoniu p.a.;
— hidroxid de sodiu p.a.;
— soluţie amestec carbonat de amoniu — hidroxid de amoniu 40 g $(NH_4)_2\ CO_3$ şi 200 cm^3 NH_4OH se trec într-un balon cotat de 1 l.

Se aduce balonul cu apă distilată la semn şi se filtrează soluţia într-un vas din polietilenă.

— Soluţie-etalon de fier, 200 mg/l: 0,2 g sîrmă de fier p.a. se trec în soluţie cu o cantitate minimă de apă regală. Soluţia obţinută este trecută cantitativ într-un balon cotat de 1 litru care se aduce la semn cu apă distilată.

— Soluţie-etalon de zinc, 50 mg/l: 0,2 g bară de zinc p.a. se trec în soluţie cu 10 cm^3 HCl. Soluţia obţinută este trecută cantitativ într-un balon cotat de 1 litru care se aduce la semn cu apă distilată 25 cm^3; din această soluţie se pipetează într-un balon cotat de 100 cm^3, care se aduce la semn.

— Soluţie-etalon de crom, 200 mg/l: 0,2 g pulbere de crom p.a. se trec în soluţie cu 10 cm^3 HCl. Soluţia obţinută se aduce la 1 litru cu apă distilată.

— Soluţie-etalon de sodiu, 100 mg/l: 0,2542 g clorură de sodiu (NaCl) de puritate spectroscopică, se trec cantitativ într-un balon cotat de 1 litru. Se adaugă 10 cm^3 HCl şi se aduce balonul la semn cu apă distilată.

Prepararea soluţiilor de etalonare

— Soluţii de etalonare pentru fier; în 6 baloane cotate de 50 cm^3 se pipetează: 0,2 cm^3 amestec 1 : 1 H_2SO_4 — H_3PO_4 şi 0; 1; 2; 3; 4; 5 cm^3 din soluţia-etalon de fier. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluţie nu conţine fier şi este folosită ca probă-martor. Celelalte soluţii conţin 4; 8; 12; 16; 20 mg/l fier şi sînt folosite la trasarea curbei de etalonare.

— Soluţii de etalonare pentru zinc; în 6 baloane cotate de 50 cm^3 se pipetează cîte 0,05 cm^3 amestec 1 : 1 H_2SO_4 — H_3PO_4 şi 0; 2; 4; 6; 8; 10 cm^3 din soluţia-etalon de zinc. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluţie nu conţine zinc şi este folosită ca probă-martor. Celelalte soluţii conţin cîte 2; 4; 6; 8; 10 mg/l zinc şi sînt folosite la trasarea curbei de etalonare.

— Soluţii de etalonare pentru crom; în 6 baloane cotate de 50 cm^3 se pipetează cîte: 2,5 cm^3 amestec carbonat de amoniu — hidroxid de amoniu: 0,6 cm^3 $HClO_4$; 0,1 cm^3 amestec 1 : 1 H_2SO_4 — H_3PO_4 şi 0,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 cm^3 din soluţia-etalon de crom. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluţie nu conţine crom şi este folosită ca probă-martor. Celelalte soluţii conţin cîte 10; 20; 30; 40; 50 mg/l crom şi sînt folosite la trasarea curbei de etalonare.

— Soluţii de etalonare pentru sodiu: în 6 baloane cotate de 50 cm^3 se pipetează cîte 1 cm^3 HCl şi 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 cm^3 din soluţia-etalon de sodiu. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluţie nu conţine sodiu şi este folosită ca probă-martor. Celelalte soluţii conţin cîte 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 mg/l sodiu şi sînt folosite la trasarea curbei de etalonare a sodiului.

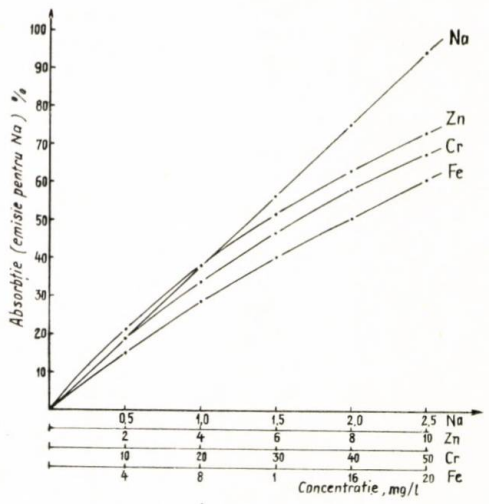


Fig. 1. Curbele de etalonare pentru sodiu, zinc, crom și fier.

Pregătirea probei

Dintr-o cantitate suficient de mare de catalizator fin mojarat într-un mojar de agat și sitat printr-o sită metalică de 0,2 mm, se cîntăresc la balanța analitică, într-un pahar Berzelius, aproximativ 0,25 g. După ce se pipetează în pahar 5 cm³ H_2SO_4 și 5 cm³ H_3PO_4, se trece proba pe o baie de nisip, a cărei temperatură trebuie să fie de 350—400°C. După 30—40 min proba este solvită complet și după ce este răcită la temperatura camerei se trece cantitativ într-un balon cotat de 250 cm³. Se aduce balonul la semn cu apă distilată [3].

Soluția astfel obținută poate fi folosită la dozarea fierului și zincului. Pentru dozarea cromului este necesară îndepărtarea fierului din soluție (1:2). În acest scop se procedează astfel: 25 cm³ din soluția-probă se trec într-un pahar Berzelius de 400 cm³, în care se mai adaugă 10 cm³ $HClO_4$. Se evaporă soluția pe baia de nisip pînă se ajunge la aproximativ 10 cm³, după care se răcește la temperatura camerei și se adaugă 25 cm³ apă distilată. Se încălzește proba pînă la fierbere și, agitînd continuu, se adaugă picătură cu picătură din soluția amestec de carbonat de amoniu și hidroxid de amoniu pînă la *p*H = 6,5. După ce precipitatul se depune și soluția de deasupra devine perfect clară, se filtrează pe o hîrtie de filtru bandă albă într-un balon cotat de 250 cm³, în care se mai pipetează 1 cm³ $HClO_4$. Se spală precipitatul cu apă fierbinte prin decantare de mai multe ori, se aduce pe filtru și se spală hîrtia pînă ce balonul este adus la semn. În apa de spălare se adaugă puțin azotat de amoniu și cîteva picături de hidroxid de amoniu, pentru ca *p*H-ul să se mențină 6,5 [4].

Pentru dozarea urmelor de sodiu este suficientă o extracție a acestuia cu acid clorhidric diluat. În acest scop, într-un creuzet de cuarț se cîntăresc 0,25 g din proba de catalizator, se adaugă 10 cm³ apă și 5 cm³ HCl. Se trece creuzetul pe o baie de nisip a cărei temperatură trebuie să fie de aproximativ 150°C și se evaporă pînă la sec. Se răcește creuzetul la temperatura camerei, se adaugă 10 cm³ apă distilată și cu o baghetă de sticlă se sparge crusta formată pe fundul creuzetului. Soluția obținută se filtrează prin hîrtie de filtru bandă albastră într-un balon cotat de 250 cm³. Se aduce balonul la semn cu apă distilată.

Analiza probei

Pentru determinarea fierului, zincului și cromului se pune în funcțiune aparatul pentru regim de absorbție, iar pentru sodiu se lucrează în regim de emisie. Curbele de etalonare se trasează reprezentînd pe abscisă concentrațiile soluțiilor de etalonare, iar pe ordonată absorbția (emisia pentru sodiu) corespunzătoare lor (fig. 1).

În regim de absorbție s-au folosit următoarele extensii de scală: 3-pentru fier, 1-pentru zinc și 3-pentru crom.

Modul de calcul

Concentrația elementului de determinat, Cx, se calculează cu formula:

$$Cx = \frac{1}{F}\,\frac{C}{T} \cdot 100$$

în care:

Cx este concentrația în probă a elementului respectiv, %;
C — concentrația elementului respectiv, corespunzătoare în curba de etalonare absorbției indicate la aparat pentru soluția-probă, mg/l;
T — cantitatea de probă, conținută de soluția-probă, mg/l;
F — factorul de diluție = 10 pentru fier; 40 pentru zinc; 2 pentru crom; 1 pentru sodiu.

Interferențe

Dozarea prin spectroscopia de absorbție atomică a fierului în prezența cromului și zincului și a zincului în prezența fierului și cromului, nu este afectată de erori (tabela 1).

Tabela 1

Zinc mg/l	Elemente adăugate, mg/l		Absorbție, %	Fier, mg/l	Elemente adăugate, mg/l		Absorbție, %
	Cr	Fe			Zn	Cr	
5	—	—	42,5	10	—	—	37,0
5	20	—	42,4	10	20	—	37,0
5	—	20	42,5	10	—	20	37,1
5	20	—	42,6	10	20	—	36,9

Deoarece fierul are un efect depresiv asupra absorbției cromului [5], se impune ca necesară îndepărtarea lui prin precipitare. De asemenea, întrucît gruparea NH_4^+ mărește mult absorbția cromului (tabela 2) este necesară adăugarea de amoniac la soluțiile de etalonare și la proba-martor în aceeași proporție ca la soluția-probă.

Tabela 2

Crom, mg/l	Fier adăugat, mg/l	NH_4^+ adăugat, mg/l	Absorbție, %
40	—	—	47
40	50	—	41
40	—	1000	61,5

Tabela 3

Element	mg/l	Acizi adăugați ml acid la 100 ml soluție			Absorbție, %
		H_2SO_4	H_3PO_4	$H_2SO_4 + H_3PO_4$	
Fier	10	—	—	—	38,2
Fier	10	0,2	—	—	38,5
Fier	10	—	0,2	—	38,5
Fier	10	—	—	0,2+0,2	38,4
Zinc	5	—	—	—	42,5
Zinc	5	0,05	—	—	42,5
Zinc	5	—	0,05	—	42,5
Zinc	5	—	—	0,05+0,05	49,5
Crom	40	—	—	—	49,0
Crom	40	0,2	—	—	46,5
Crom	40	—	0,2	—	44,0
Crom	40	—	—	0,2+0,2	44,5

Ionii SO_4^{2-} și PO_4^{3-} nu interferă chimic cu fierul și cu zincul, însă micșorează puțin absorbția cromului, fără ca sensibilitatea să fie afectată apreciabil (tabela 3). Această interferență se elimină prin adăugarea de H_2SO_4 și H_3PO_4 în aceeași proporție ca la soluția-probă și la soluțiile de etalonare și proba-martor.

În cazul sodiului, s-a reușit să se facă o extracție selectivă a acestuia din catalizator; în acest caz, orice interferență fiind deci exclusă.

Concluzii

S-a elaborat o metodă pentru determinarea conținutului de fier, zinc și crom din catalizatori prin spectrofotometria de absorbție atomică și a urmelor de sodiu prin spectrofotometria de emisie, în flacără.

Metoda adoptată folosește o dezagregare totală a probei pe cale acidă, cu o cantitate mică de acizi și de scurtă durată (30—40 min). Se evită astfel metodele obișnuite de trecere în soluție a catalizatorilor (amestec Cr_2O_3, ZnO, Fe_2O_3) prin folosirea unei topituri alcaline.

Pentru sodiu s-a procedat la o simplă extracție cu o cantitate minimă de HCl. Verificările făcute prin dezagregarea totală a probei cu amestec 1:1 H_2SO_4—H_3PO_4 de puritate electronică și cu probă martor, arată că extracția sodiului este practic totală.

La prepararea soluțiilor de etalonare se adaugă toți reactivii utilizați la tratarea probei și în acest fel se evită orice eroare datorită impurităților conținute de acești reactivi.

Bibliografie

1. Scott, T. C., Robert, E. D., Cain, D. A., Atomic Absorbtion Newsletter, nr. 6, 1967, p. 3.
2. Lucian Barnes Jr. Anal Chem. nr. 8, 1966, p. 1 083.
3. Schafer, H. N. S. The. Analyst nr. 91, 1966, p. 759.
4. Demetrescu, A., Tutoveanu, A. și Ionescu, M. Analiza tehnică a minereurilor" București Ed. tehnică, 1966, p. 67.
5. Kinson, K., Hodges, R. J. și Belcher, C. B. Anal Chim. Acta, 29, 1963, p. 134.

● ● ●

BREVET nr. 54 890

Dosar nr. 63.136 C.I.B.: A 61 k 27/00
Data înregistrării: 22.04.1970 Cl.: 30 h, 2/36
Data publicării: 25.09.1972 C.Z.U.: 615.45; 615.775.4

Titular: Fabrica de Antibiotice — Iași
Autori: Dr. farm. Iosif Selmiciu
Dr. farm. Emanoil Grigorescu
Dr. farm. Longin Enescu
Dr. biolog: Veronica Ardelean
Farm.: Nicolae Oiță—Iași

Medicament antibacterian și dezinfectant intestinal

Invenția de față de referă la o compoziție medicamentoasă cu proprietăți antibacteriene și dezinfectante destinată tratamentului diferitelor maladii intestinale, având în compoziția sa 5,7-diclor-7-oxichinaldină sau 5-clor-7-iod-8-hidroxichinoleină asociate cu silicați de aluminiu naturali hidratați și purificați, acid ε — aminohexanoic și complex vitaminic B (tiamină, riboflavină, piridoxină, nicotinamidă). Compoziția se tabletează după metodecunoscute.

Față de medicamentele cunoscute ce au în compoziție derivați halogenați ai oxichinoldinelor și oxichinoleinelor utilizate în maladii intestinale sau extern în dermatologie cu rezultate nefavorabile, medicamentul conform invenției prezintă avantajul folosirii în toate tipurile de dizenterie și enterocolite, în salmoneleze intestinale grave, diarei banale, infecții intestinale tropicale, fără să dea fenomene de obișnuință sau rezistență.

I. Gănescu, Al. Popescu, M. Cioică şi Theodora Soare

COMPLECŞI TIOCIANATO-CROMICI ÎN ANALIZA CHIMICĂ (XVII)

Determinarea spectrofotometrică şi potenţiometrică a codeinei

Descoperită în 1832 de către Robiquet, codeina ($C_{11}H_{21}O_3N \cdot {}_2H_2O$) sau metilmorfina, unul din puţinii derivaţi ai morfinei ce se găseşte ca atare în opium, este mult mai puţin deprimantă asupra sistemului nervos central şi a respiraţiei decît morfina; în plus, pe măsură ce se măreşte doza de codeină, nu se produce o încetinire corespunzătoare a ritmului respirator. Ea exercită o acţiune utilă cu preponderenţă asupra centrului bulbar al tusei, inhibînd reflexul de tuse, efect ce este potenţat de acţiunea sedativă a acidului feniletilbarbituric alături de care se află în produsul tipizat comercial „Codenal".

De asemenea, ca atare sau asociată cu diverse analgezice pirazolonice, codeina este încorporată într-o largă gamă de preparate farmaceutice destinate diminuării algiilor de diferite etiologii.

Urmărind importanţa codeinei din punct de vedere farmacodinamic autorii au propus elaborarea unor metode fizico-chimice de determinare cantitativă a acesteia.

Literatura de specialitate recomandă în acest sens o serie de metode gravimetrice [1—2], volumetrice [3—6], colorimetrice [7—8], spectrofotometrice [9—12] şi cromatografice [13—19].

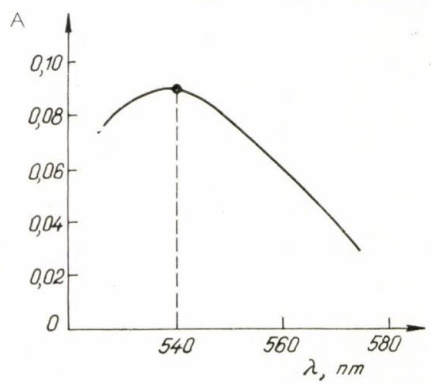


Fig. 1. Curba de absorbţie a celor două combinaţii.

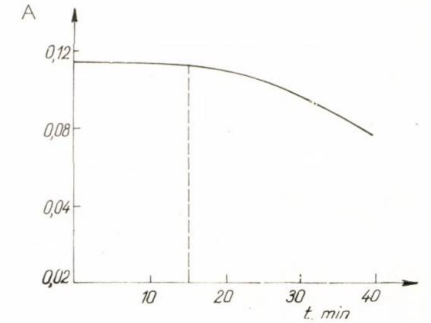


Fig. 2. Stabilitatea în timp a celor două combinaţii.

Analogii sării lui Reinecke, de tipul: $[Cr(NCS)_4(amină)_2]^-$ în care amina = anilină, benzilamină, *p*-toluidină, *p*-anisidină, *o*-fenetidină sau *m*-xilidină, au fost utilizaţi în determinarea cantitativă a unor ioni metalici [20—23] şi a unor N-baze organice [24—25] pe cale gravimetrică, colorimetrică, conductometrică şi potenţiometrică.

În urma studiului efectuat, s-a constatat că doi dintre aceşti analogi, şi anume: $NH_4[Cr(NCS)_4(anilină)_2]$ şi $NH_4[Cr(NCS)_4(p\text{-toluidină})_2]$ pot fi utilizaţi la determinarea spectrofotometrică şi potenţiometrică a codeinei.

În această lucrare se efectuează un studiu asupra determinării cantitative a codeinei ca atare şi din produsul tipizat „Codenal".

Partea experimentală

Determinarea spectrofotometrică a codeinei sub forma:

$[C_{11}H_{22}O_3N \cdot 2H_2O]\ [Cr(NCS)_4\ (anilină)_2]$ şi

$[C_{11}H_{22}O_3N \cdot 2H_2O]\ [Cr(NCS)_4(p\text{-toluidină})_2]$.

S-au studiat mai întîi curbele de absorbţie ale celor două combinaţii, prin dizolvare în acetonă folosind un fotocolorimetru „Spekol-Carl-Zeiss Jena". Rezultatele sînt reprezentate grafic în figura 1, de unde reiese faptul că aceşti compuşi prezintă un maxim de absorbţie la 540 nm.

Urmărind în continuare variaţia extincţiei în timp, s-a constatat că aceasta rămîne constantă timp de 15 min motiv pentru care citirile s-au făcut în acest interval (fig. 2).

S-a determinat apoi domeniul de concentraţie în care se respectă legea Beer şi s-a constatat că în intervalul de 0,4—1,2 mg codeină/ml. (curba 1 fig. 3) şi, respectiv, 0,4—1,6 mg codeină/ml (curba 2, fig. 3), există o dependenţă perfect liniară între A şi C.

Coeficienţii molari de extincţie sînt:

$$\varepsilon = \frac{E_{max}}{1 \cdot C_{mol/l}} = \begin{cases} \varepsilon_1 = \dfrac{0{,}6}{1{,}67 \cdot 10^{-3}} = 359\ cm^{-1} \cdot mol^{-1} \\ \varepsilon_2 = \dfrac{0{,}38}{1{,}67 \cdot 10^{-3}} = 227\ cm^{-1} \cdot mol^{-1} \end{cases}$$

Pentru a estima dispersia rezultatelor, s-a calculat statistic ecuaţia celei mai probabile drepte:

$$y = A_0 + A_1X$$

unde:

y este extincția soluției;

x — concentrația în codeină;

$$A_0 = \frac{\Sigma x^2 \Sigma y - \Sigma x \Sigma xy}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}; \quad A_1 = \frac{n\Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}.$$

Ecuațiile dreptelor obținute sînt:

$y_1 = 0{,}001 + 0{,}02\ x$

$E = 0{,}001 + 0{,}02$ mg codeină

$$\text{mg codeină} = \frac{E - 0{,}001}{0{,}02}$$

respectiv:

$y_2 = 0{,}0005 + 0{,}009\ x$

$E = 0{,}0005 + 0{,}009$ mg. codeină

$$\text{mg codeină} = \frac{E - 0{,}0005}{0{,}009}$$

Modul de lucru

Soluția care conține 10—40 mg codeină clorhidrică în 25 ml se precipită cu o soluție alcoolică 5% Reineckeat. După filtrare și spălare cu o soluție alcoolică 5%, pînă ce filtratul curge incolor, se dizolvă precipitatul în acetonă și se completează la balon de 25 ml.

Extincția soluțiilor se măsoară într-o cuvă de 1 cm la $\lambda = 540$ nm, citirile făcîndu-se în primele 15 min de la dizolvare.

Metoda a fost aplicată pentru determinarea codeinei din „Codenal", cu mențiunea că este necesară o filtrare preliminară pentru îndepărtarea excipientului, în care caz conținutul în codeină corespunde indicației Farmacopeei române ed. VIII, București.

Determinarea potențiometrică a codeinei sub forma

$[C_{11}H_{22}O_3N \cdot {}_2H_2O]\ [Cr(NCS)_4\ (anilină)_2]$ și

$[C_{11}H_{22}O_3N \cdot {}_2H_2O][Cr(NCS)_4\ (p\text{-toluidină})_2]$.

La determinările potențiometrice s-a folosit o schemă potențiometrică constituită dintr-o punte de tip Q T K, utilizînd un galvanometru exterior „Multiflex Typ MG-2", un electrod de calomel și un electrod de argint. Soluția de reactiv s-a adăugat inițial în cantități de 1,0 ml, apoi de 0,5 ml, iar în apropierea punctului de echivalență, cîte 0,1 ml. Timpul mediu între două citiri succesive a fost de 2 min.

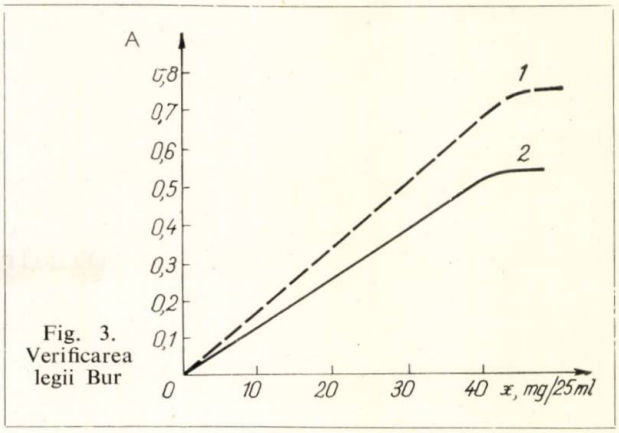


Fig. 3. Verificarea legii Bur

Temperatura de lucru: 19 ± 1°C. Saltul de potențial $\Delta E/\Delta V$ a fost cuprins între 450 și 700 mV.

O parte din rezultatele determinărilor potențiometrice este cuprinsă în tabela 1.

Se atrage atenția asupra folosirii soluțiilor proaspăt preparate de reactivi, deoarece studiile cinetice arată că analogii sării lui Reinecke se acqatizează în soluții hidroalcoolice relativ rapid la temperatura camerei [26—27].

Concluzii

— Au fost elaborate o metodă colorimetrică și una potențiometrică de determinare cantitativă a codeinei ca atare și din produsul tipizat „Codenal".

— Calculul statistic elementar efectuat atestă aplicabilitatea acestor două metode la determinări de serie.

— Pentru determinarea cantitativă a codeinei din produsul tipizat „Codenal", se preferă metoda potențiometrică, care prezintă avantajul de a nu necesita o îndepărtare prealabilă a excipientului din comprimate.

Tabela 1

Nr. crt.	A				B			Observații (A)
	mg luat	mg găsit	Eroarea mg	Eroarea %	mg găsit	Eroarea mg	Eroarea %	
1	3,718	3,740	0,022	0,59	3,758	0,040	1,07	$n = 8$
2	7,436	7,516	0,080	1,07	7,363	0,083	1,11	$\sigma = 1{,}11 \cdot 10^{-3}$
3	11,154	11,024	0,130	1,13	11,394	0,240	2,15	$\sigma^2 = 1{,}59 \cdot 10^{-4}$
4	14,872	15,024	0,152	1,02	15,032	0,160	1,07	$\sigma_x = 4{,}17 \cdot 10^{-3}$
5	18,590	18,590	—	—	18,380	0,210	1,01	$P = 95\%$
6	22,308	22,148	0,160	0,71	22,148	0,160	0,71	$\bar{x} = 14{,}875$
7	26,026	26,326	0,300	1,15	26,346	0,320	1,23	$s = 1{,}12 \cdot 10^{-3}$
8	29,744	29,364	0,380	1,29	29,744	—	—	$s^2 = 1{,}81 \cdot 10^{-4}$
9	33,462	33,972	0,510	1,52	34,084	0,622	1,85	$s_{\bar{x}} = 4{,}32 \cdot 10^{-3}$
10	37,180	36,900	0,280	0,72	37,390	0,210	0,56	$e = 3{,}024 \cdot 10^{-3}$
								$A = 14{,}875 \pm 3{,}024 \cdot 10^{-3}$
								$t_{95\%} = 2{,}37$
								$t = 0{,}70$

Determinarea potențiometrică a codeinei sub forma: $[C_{11}H_{22}O_3N \cdot {}_2H_2O]\ [Cr \cdot (NCS)_4\ (anilină)_2]$ (A) și $[C_{11}H_{22}O_3N \cdot {}_2H_2O]\ [Cr + (NCS)_4\ (p\text{-toluidină})_2]$; (B)

Procedeele descrise sînt simple și suficient de exacte, rezultatele ($t < t_{95\%}$) nefiind afectate de erori sistematice.

Continuare în pag. 567

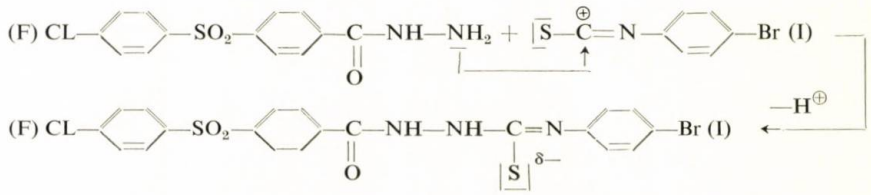
N. Teodorescu, Cătălina Demetrescu și C. Chiriță

Studiul analitic al capacității complexante la noi difenilsulfoniltiosemicarbazide și unii produși de ciclizare ai acestora

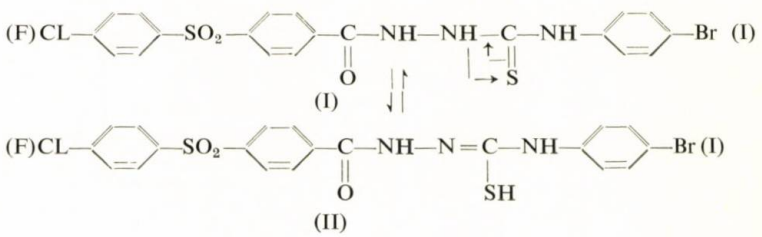
Cercetări recente ale chimistului Buu-Hoï și a colaboratorilor săi pun în evidență corelația ce poate exista între capacitatea complexantă a compușilor pe bază de tiouree, față de unii ioni metalici (Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zr^{4+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Hg^{2+} etc.) și efectul bacteriostatic, respectiv antibiotic al acestora [1].

Se poate presupune că derivații de la tiouree pot intra în competiție cu enzimele bacteriene specifice pentru fixarea cationilor metalici arătați, care joacă astfel rolul unor coenzime.

Într-o serie de cercetări anterioare, Cătălina Demetrescu și A. Lozonschi au obținut prin sinteză noi N_1 (*p*-Cl,-F, difenilsulfonil) -N_4(*p*-Br, -J-fenil)-tiosemicarbazide, prin adiția nucleofilă a hidrazidelor acidului *p*-Cl, -F, -difenilsulfonil-*p'*-carboxilic la izotiocianatul de *p*-Br-fenil, respectiv *p*-J-fenil:



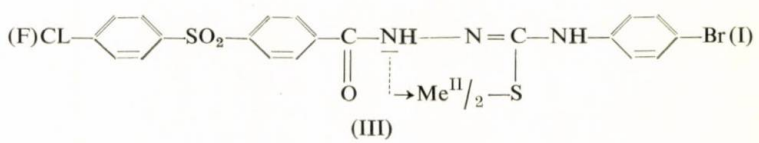
Autorii arată că tiosemicarbazidele noi obținute pot exista atît „in vitro", cît și „in vivo" într-un echilibru tautomer ce se stabilește între forma tionică (I) și forma tiolică (II), potrivit schemei de reacție:



Forma tiolică poate fi pusă în evidență printr-o serie de reacții analitice caracteristice: formarea de mercaptide cu cationii Hg^{2+}, Pb^{2+}, de colorații specifice în prezența cationului Fe^{3+} (datorită fenomenului de oxidoreducere) etc.

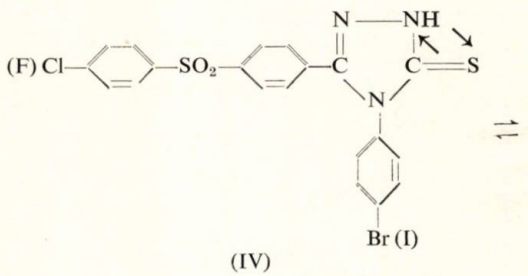
În cercetările de față, pornind de la premisele teoretice ale școalei lui Buu-Hoï, ne-am propus să dovedim capacitatea complexantă a formei tiolice indicate (II), despre care am presupus că ar putea juca rolul unor liganzi organici bidentați, față de ionii metalici cu importanță biologică deosebită, cum este, de exemplu, ionul Cu^{2+}.

Am presupus, deci, că tiosemicarbazidele în forma lor tiolică (II) pot forma noi combinații complexe de tipul (III), cu închiderea unor cicluri pentaatomice stabile:

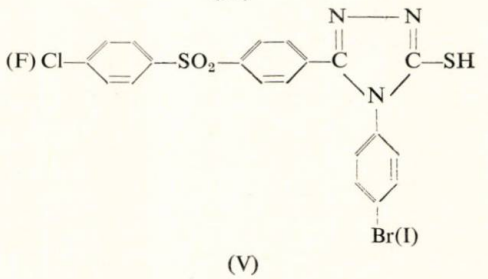


Capacitatea complexantă a liganzilor (II) variază atît în funcție de nucleoficitatea grupei -NH-, cît și în funcție de cea a grupei -SH din tiosemicarbazidă. Pentru a studia variația nucleoficității, măsurată prin capacitatea complexantă, am substituit în poziția para de pe scheletul difenilsulfonei atomi de halogen cu efecte inductive și electromere net distincte. În alte cercetări anterioare [2], au fost ciclizate tiosemicarbazidele (I) în cataliză bazică, obținîndu-se noi 1, 2, 4-mercaptotriazoli (IV), care datorită grupei tiocar-

bonil exociclice pot exista în echilibru tautomer cu formele lor tiolice (V):

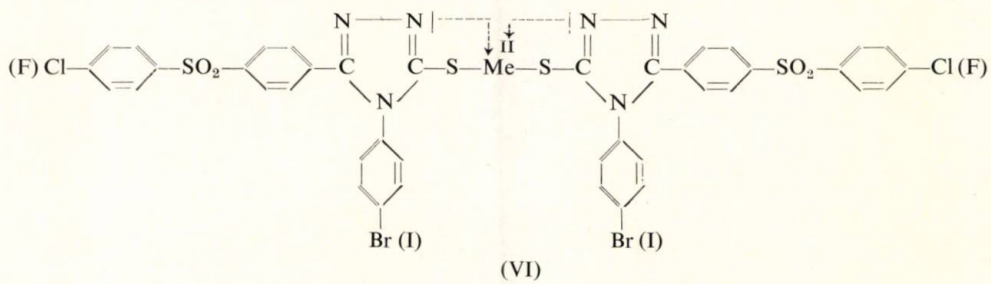


(IV)



(V)

Am presupus că formele tiolice (V) pot juca, la rîndul lor, rolul unor liganzi organici bidentaţi, dînd naştere la noi combinaţii complexe de tipul (VI):



(VI)

similare cu cele obţinute de P o p p e r şi colaboratorii [3]. Interferă alţi ioni de metale tranzistoriale: CO^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}.

Pe aceste baze, autorii au elaborat noi metode complexometrice pentru dozarea difenilsulfoniltiosemicarbazidelor (II) şi a produşilor lor de ciclizare (V), precum şi o metodă pentru determinarea gravimetrică rapidă a ionului Cu^{2+}.

Stabilirea structurii noilor combinaţii complexe a fost efectuată prin analiză chimică (microdozarea azotului şi semimicrodozarea Cu^{2+}):

(III)	Calculat	N % = 6,97	Calculat Cu % = 5,27
	Găsit	N % = 7,01	Găsit Cu % = 5,25
(VI)	Calculat	N % = 7,17	Calculat Cu % = 5,42
	Găsit	N % = 7,19	Găsit Cu % = 5,60

precum şi cu ajutorul spectrelor de absorbţie în I.R.

Determinarea structurii moleculare a combinaţiilor complexe noi obţinute prin analiză spectrală în I.R.

Au fost studiate spectrele de absorbţie în I.R. în domeniul spectral, cuprins între 400 şi 4 000 cm^{-1}, cu ajutorul unui spectrofotometru automat U.R.$_{10}$ cu dublu fascicul, folosind tehnica pastilării în KBr.

În figurile 1 şi 2 sînt reprezentate spectrele în I.R. ale tiosemicarbazidelor (I) şi (IV) necomplexate, iar în figurile 3 şi 4, spectrele în I.R. ale combinaţiilor complexe corespunzătoare, adică (III) şi (VI).

Din analiza comparativă a acestor spectre rezultă, în primul rînd, că, datorită legăturii cu ionul Cu^{2+}, apare o deplasare a bandei corespunzătoare legăturii C — S spre frecvenţe mai mici. Această bandă se găseşte situată la 620 cm^{-1} la complexul (VI), iar la 1,2,4-mercaptotriazolul necomplexat (III) se află la 630 cm^{-1}; deplasarea datorită complexării cu metalul este, deci, de 10 cm^{-1}.

În afară de aceasta, se constată o scădere netă a intensităţii de absorbţie, benzile combinaţiei complexe fiind mult mai slabe decît cele ale triazolului corespunzător necomplexat (IV).

Rolul formei tiolice în chelarea ionului Cu^{2+} este bine ilustrat de faptul că în spectrul combinaţiei complexe (VI) numai apare banda corespunzătoare tiocarbonilului (C = S), aşa cum se constată din figura 4, bandă care apare la tiosemicarbazida necomplexată pe la 1 690 cm^{-1} (fig. 3).

În spectrele complecşilor (III) şi (VI) (fig. 3 şi 4) se constată la 1 300 cm^{-1} prezenţa benzii corespunzătoare vibraţiilor cuplate ale grupelor C — N şi S — C = N, bandă care era conturată şi în spectrele liganzilor necomplexaţi (I) şi (IV) (fig. 1 şi 2) datorită vibraţiei de valenţă a legăturii C — N [4, 5, 6].

În spectrele complecşilor (III) şi (VI) apare, de asemenea, o bandă netă la 730 cm^{-1}, datorită vibraţiei cuplate a grupelor C — S şi N — C — N [6, 7], precum şi legăturii Cu — S.

Trebuie remarcată, de asemenea, banda netă de la 1 580 cm^{-1} în spectrele liganzilor (I) şi (IV) necomplexaţi (fig. 1 şi 2), precum şi în spectrele complecşilor (III) şi (VI) (fig. 3 şi 4), datorită vibraţiei de valenţă a legăturii C = N, care apare (datorită tautomeriei) la formele tiolice ca atare sau angajate în legături covalente cu ionul metalic [8].

La 1 500 cm^{-1} apar benzile care corespund vibraţiilor de valenţă cuplate ale grupelor N — H şi C — N [9].

La 1 400 cm^{-1} se remarcă o bandă destul de intensă, care se poate atribui vibraţiei de valenţă a grupei C — S, aceasta apărînd uneori scindată la complecşii metalici din cauza legăturii Me — S [10].

În afară de aceste benzi care interesează în mod deosebit structura noilor compuşi luaţi în studiu, mai apar unele benzi comune tuturor acestora, ca, de pildă, banda corespunzătoare legăturii C — J la 520 cm^{-1}, banda corespunzătoare fenilului *p*-disubstituit la 830 cm^{-1}, banda corespunzătoare legăturii C — Cl la 770—780 cm^{-1} şi benzile corespunzătoare grupei SO_2 la 1 170 şi 1 340 cm^{-1} etc.

Toate acestea confirmă formulele de structură propuse pe cale chimică.

Dozarea complexometrică a compusului (II)

T e h n i c a d e l u c r u

Într-un balon cotat de 50 ml se măsoară 3 ml soluţie 0,05 M de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ şi se diluează cu

Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA COMPLEXOMETRICĂ A PRODUSULUI (II)

Nr. crt.	Luat în lucru, g	Găsit la dozare		Eroarea față de medie	Calculul statistic
		g	%		
1	0,0500	0,0502	100,40	+0,37	$M = 100,03$
2	0,0495	0,0494	99,79	—0,24	$n = 10$
3	0,0515	0,0518	100,58	+0,55	$S = \pm 0,3856$
4	0,0480	0,0478	99,58	—0,45	
5	0,0525	0,0526	100,19	+0,16	$S_M = \pm 0,1219$
6	0,0490	0,0490	100,00	—0,03	
7	0,0505	0,0503	99,60	—0,43	$\alpha = 0,95$
8	0,0520	0,0518	99,61	—0,42	$t_\alpha = 2,26$
9	0,0485	0,0486	100,20	+0,17	$A = 100,03 \pm 0,2755$
10	0,0510	0,0512	100,38	+0,35	

Tabela 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA COMPLEXOMETRICĂ A PRODUSULUI (V)

Nr. crt.	Luat în lucru, g	Găsit la dozare		Eroarea față de medie	Calculul statistic
		g	%		
1	0,0500	0,0504	100,80	+0,87	$M = 99,93$
2	0,0505	0,0506	100,19	+0,26	$n = 10$
3	0,0510	0,0508	99,60	—0,33	$S = \pm 0,4829$
4	0,0515	0,0514	99,80	—0,13	$S_M = \pm 0,1527$
5	0,0520	0,0518	99,61	—0,32	
6	0,0525	0,0528	100,57	+0,64	$\alpha = 0,95$
7	0,0495	0,0494	99,79	—0,14	$t_\alpha = 2,26$
8	0,0490	0,0490	100,00	+0,07	
9	0,0485	0,0484	99,79	—0,14	$A = 99,93 \pm 0,3451$
10	0,0480	0,0476	99,16	—0,77	

Tabela 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA Cu^{2+} PRIN PRECIPITARE CU PRODUSUL (II)

Nr. crt.	Cu^{2+} luat în lucru, g	Cantitatea de precipitat, g	Cu^{2+} găsit		Eroarea față de medie	Calculul statistic
			g	%		
1	0,009420	0,1788	0,009426	100,06	+0,11	$M = 99,95$
2	0,009734	0,1846	0,009734	100,00	+0,05	$n = 10$
3	0,010048	0,1904	0,010038	99,90	—0,05	$S = \pm 0,1157$
4	0,0103621	0,1967	0,010370	100,07	+0,12	
5	0,010676	0,2022	0,010660	99,84	—0,11	$S_M = \pm 0,0365$
6	0,010990	0,2082	0,010976	99,87	—0,08	$\alpha = 0,95$
7	0,009106	0,1730	0,009120	100,15	+0,20	$A = 99,95 \pm 0,08269$
8	0,008792	0,1668	0,008793	100,01	+0,06	
9	0,008478	0,1606	0,008466	99,85	—0,10	
10	0,008164	0,1546	0,008150	99,82	—0,13	

Tabela 4

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA Cu^{2+} PRIN PRECIPITARE CU PRODUSUL (V)

Nr. crt.	Cu^{2+} luat în lucru, g	Cantitatea de precipitat, g	Cu^{2+} găsit		Eroarea față de medie	Calculul statistic
			g	%		
1	0,009420	0,1738	0,009430	100,10	+0,27	$M = 99,83$
2	0,009106	0,1676	0,009094	99,86	+0,03	$n = 10$
3	0,008792	0,1618	0,008779	99,85	+0,02	$S = \pm 0,1486$
4	0,008478	0,1562	0,008478	100,00	+0,17	$S_M = \pm 0,0470$
5	0,008164	0,1502	0,008149	99,81	—0,02	
6	0,007850	0,1444	0,007765	98,91	—0,90	$\alpha = 0,95$
7	0,007536	0,1390	0,007541	100,06	+0,23	$A = 99,83 \pm 0,1062$
8	0,007222	0,1330	0,007216	99,91	+0,08	
9	0,006908	0,1271	0,006896	99,82	—0,01	
10	0,006594	0,1215	0,006594	100,00	+0,17	

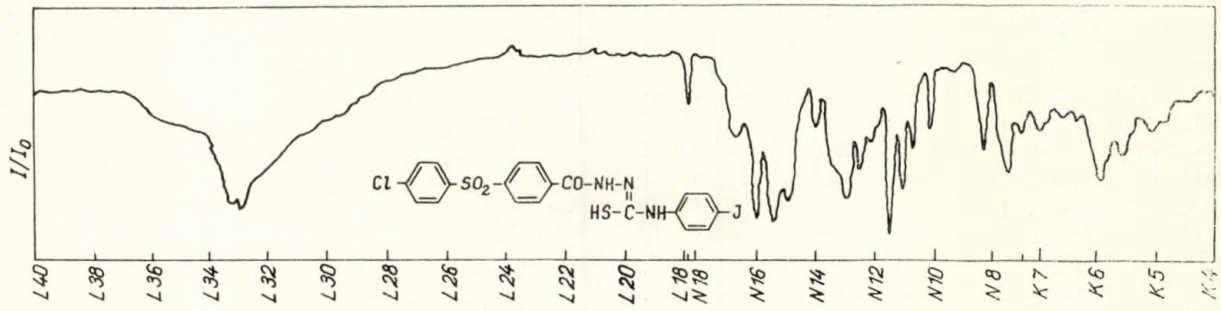


Fig. 1. Spectrul de absorbție în I.R. al produsului (II).

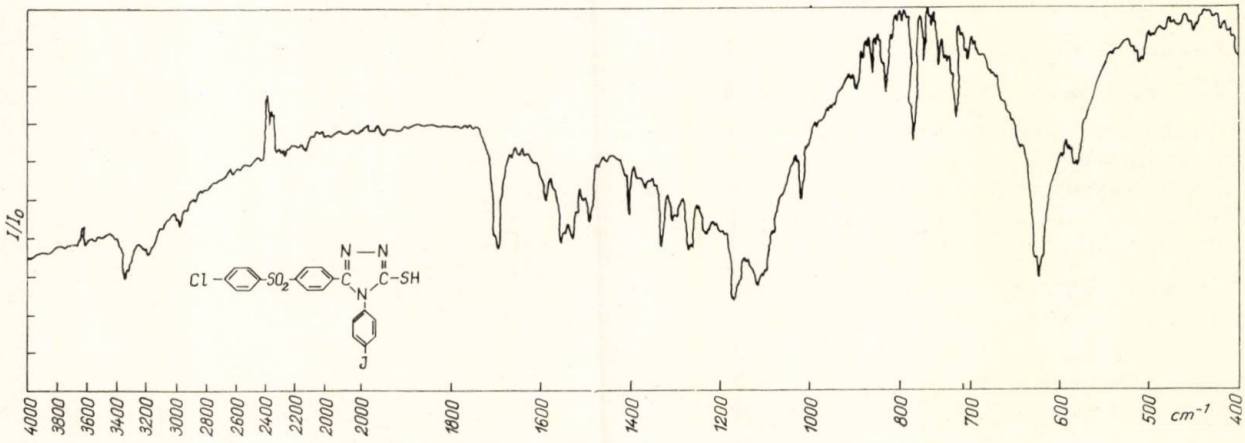


Fig. 2. Spectrul de absorbție în I.R. al produsului (V).

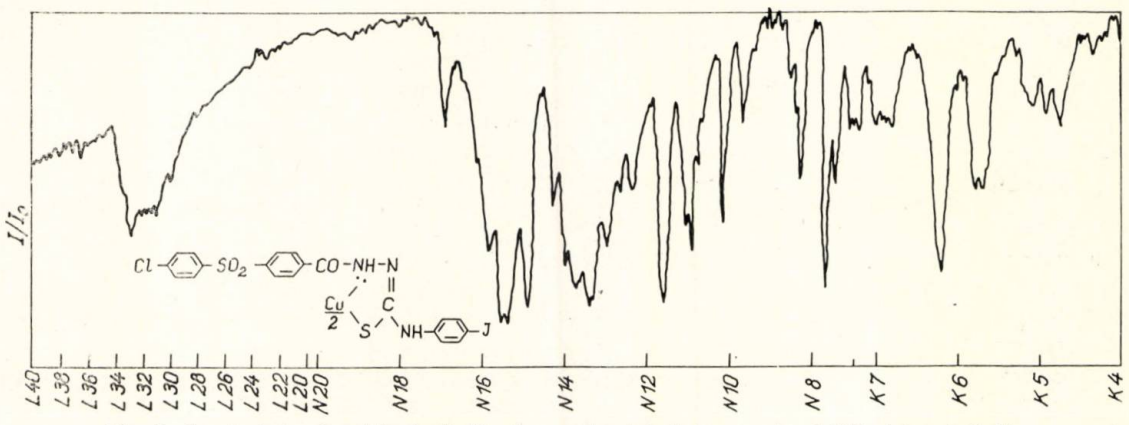


Fig. 3. Spectrul de absorbție în I. R. al complexului dintre produsul (II) și ionul Cu^{2+}.

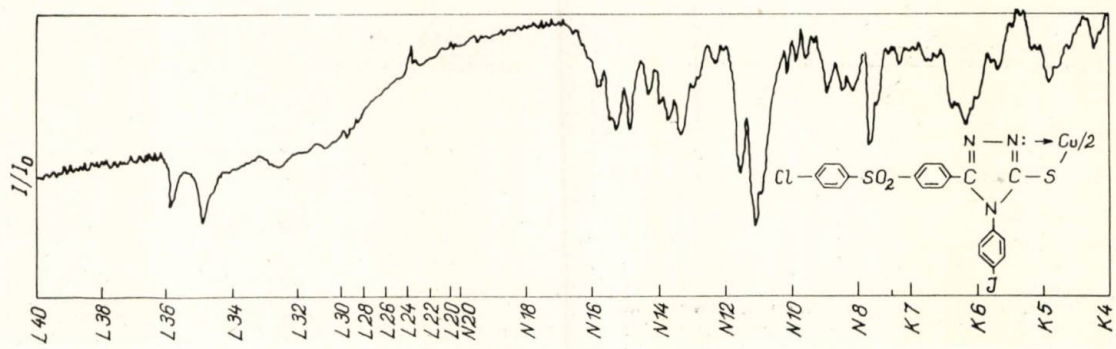


Fig. 4. Spectrul de absorbție în I. R. dintre produsul (V) și ionul Cu^{2+}.

25 ml apă distilată. Se adaugă apoi 10 ml soluție 0,5% de compus (II) dizolvat în dimetilformamidă (= 0,050 g) și se completează cu apă distilată pînă la semn. După 15 min, se filtrează într-o biuretă uscată printr-un filtru cantitativ uscat, îndepărtîndu-se primele porțiuni de filtrat. Se măsoară într-un vas de titrare 15 ml de filtrat, se adaugă 1 ml soluție diluată de amoniac și 2—3 picături soluție de clorură de amoniu; se diluează cu 35 ml apă distilată, se adaugă indicator murexid și se titrează cu soluție 0,01 M de EDTA-Na pînă la viraj. Se raportează volumul de EDTA-Na la conținutul balonului cotat.

Paralel se execută o probă martor.

Pentru calcule se ține seamă de faptul că 1 ml complexon III 0,01 M corespunde la 0,01143 g substanță.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 1.

Dozarea complexometrică a compusului (V)

Tehnica dozării este aceeași ca cea descrisă pentru compusul (II).

Pentru calcule se ține seamă de faptul că 1 ml EDTA-Na 0,01 M corespunde la 0,011076 g substanță.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 2.

Dozarea gravimetrică rapidă a ionului Cu^{2+} *prin precipitare cu compusul (II)*

Tehnica dozării

Într-un pahar Berzelius se introduc 3 ml soluție 0,05 M de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și se diluează cu 25 ml apă distilată. Se adaugă o soluție preparată prin dizolvarea a 0,25 g substanță (II) în DMF. După 15 min, se separă printr-un creuzet filtrant 1G4, se spală cu DMF și se usucă la vid.

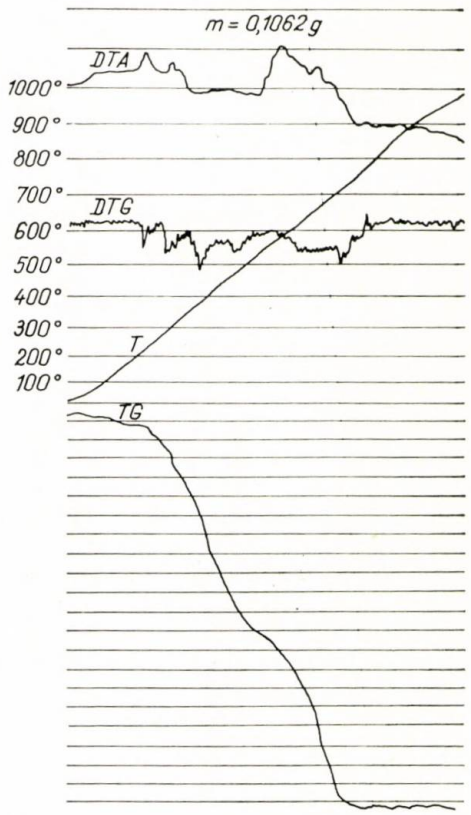


Fig. 5. Analiza termogravimetrică și termodiferențială a complexului dintre ionul Cu^{2+} și produsul (II): *T.G.* — curba analizei termogravimetrice; *D.T.A.* — curba analizei termodiferențiale; *D.T.G.* — curba derivată a analizei termogravimetrice; *T* — temperatura.

Factor de transformare = 0,05272; $\log f = 2,72198$.

Rezultatele dozării sînt trecute în tabela 3.

Dozarea gravimetrică rapidă a ionului Cu^{2+} *prin precipitare cu compusul (V)* s-a efectuat după aceeași tehnică indicată anterior

Factor de transformare = 0,05426; $\log f = 2,73448$.

Rezultatele dozării sînt redate în tabela 4.

Analiza termogravimetrică și termodiferențială a combinațiilor complexe

Combinațiile complexe obținute au fost supuse unei analize termogravimetrice și termodiferențiale, care arată că produsul de reacție dintre substanța (II) și ionul Cu^{2+}, ales spre exemplificare (figura 5), pierde aproximativ 98,87% din greutate prin calcinare pînă la 1000°C. Degradarea oxidativă începe la 220°C și are loc în trei etape principale: prima la 220°C, a doua la 310°C și a treia la 580°C, toate procesele fiind exoterme.

Acest studiu s-a efectuat cu ajutorul unui derivatograf de tip Paulik — Paulik Erdey, M.O.M. — Budapesta (temperatura a crescut cu 10°C/min de la 20 la 1000°C).

Concluzii

Pornind de la tautomeria tion-tiolică pe care o pot suferi unele noi N_1-acil-N_4-ariltiosemicarbazide cu însemnătate terapeutică, se studiază reacția de complexare a acestora față de bioelementul Cu, paralel cu capacitatea complexantă a 1, 2, 4-mercaptotriazolilor corespunzători, obținuți prin ciclizarea acestor tiosemicarbazide în cataliză bazică.

Se obțin noi combinații complexe stabile, cu puncte de topire ridicate, pentru care se propune formula de structură cea mai probabilă, confirmată prin analiză chimică și prin spectroscopie în I.R.

Stabilitatea noilor complecși în funcție de temperatură a fost stabilită prin analiză termogravimetrică și termodiferențială.

Raportul de reacție dintre substanțele luate în studiu și ionul Cu^{2+} a fost stabilit pe baza datelor obținute la determinarea complexometrică indirectă a acestor substanțe, prin dozarea gravimetrică a ionului Cu^{2+}, precum și prin microdozarea azotului din molecula combinațiilor complexe sintetizate.

Calculul statistic aplicat asupra rezultatelor determinărilor efectuate arată că metodele de dozare elaborate sînt exacte, procedeele fiind simple, rapide și imediat aplicabile.

Bibliografie

1. Buu Hoi, N. P., Loc, T. B. și Xuong, N. D., Bull. Soc. Chim. Fr., **I**, 1956, p. 694; ibidem, **II**, 1956, p. 363.
2. Demetrescu Cătălina și Lozonschi, A. Chim. Thérap., 1972 (sub tipar).
3. Popper, E., Ciogolea, Gh. și colaboratorii. Caiet de lucrări practice (gravimetria și volumetria), litografiat de I.M.F. — București, 1958, p. 81.
4. Halman, M. și Pinchas, S., J. Chem. Soc., 1958, p. 1 703.
5. Bellamy, L. J., The Infrared Spectra of complex Molecules, Ed. John Willey and Sons Inc., London. New York, 1960, p. 220.
6. Stewart, J. E. J. Chem. Phys., **26**, 1957, p. 248.
7. Swaminathan, K. și Irving, H. M. H. J. Inorg. Nucl. Chem, **26**, 1964, p. 1291.
8. Randal, Fowler, Fuson și Dangl, Infrared Determination of Organic Structures ,Ed. D. Van Nostrand Comp. Inc., New York, 1949.
9. Hadzi, D. și Skrblyak, M. J. Chem. Soc., 1957, p. 843.
10. Shepard, N. J. Chem. Phys., **17**, 1949, p. 74.

✧✧✧✧✧✧

Cecilia Constantinescu

STUDII SPECTROFOTOMETRICE ALE REACȚIILOR DE CULOARE DINTRE COLORANȚI BAZICI ȘI TALIU

I. Reacția dintre ionul Tl (III) și Victoria rein-blau B.O.

Studiindu-se reacția dintre ionul Tl (III) în mediu de HBr, cu baza organică Victoria rein-blau B.O. cu formarea combinației tetrabromtalat de Victoria rein-blau B.O., ce se extrage în solvenți organici, s-a ajuns la stabilirea unei noi metode spectrofotometrice, deosebit de sensibile pentru determinarea ionului Tl (III). Reacții asemănătoare au fost urmărite la ionul Tl (III) și au dat rezultate bune [1, 2, 3].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reactivii folosiți și aparatura

— Soluție 0,05% de Victoria rein-blau B.O. în apă.

— Soluție $5 \cdot 10^{-5}$ M de Tl $(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ în apă.

— Acid bromhidric 64%.

— Amestec de benzen cu metiletilcetonă în proporție de 6: 1.

— Pîlniuțe de separare de 50 cm³ și balonașe cotate.

— Spectrofotometrul Jobin Yvon și YSU-2; cuve de 1 cm grosime.

Cercetarea cantitativă a reacției de culoare

Cercetarea reactivilor s-a făcut în prealabil, prin studierea soluțiilor apoase și organice ale acestora. Colorantul este complet solubil în apă rece, soluțiile apoase de culoare albastră fiind stabile în timp, și insensibile la acțiunea oxigenului din aer și a bioxidului de carbon. Cromatografia pe hîrtie, care a căpătat o utilizare deplină în ultimii ani, prezintă un mijloc simplu și sigur de a verifica prezența altor coloranți (dacă există) în reactivul utilizat.

Astfel, P o t e r [4] folosește pentru separarea coloranților trifenilmetanici un eluent pe bază de alcooli. Cromatograma pe hîrtie în cazul reactivului nostru, folosind drept eluent alcoolul etilic 1: 1, arată o deplasare între pata colorantului (de la punctul de plecare = 20 cm) pînă la frontul eluentului (26 cm²), dînd un coeficient $R_f = \frac{20}{26} = 0{,}772$. Rezultă clar că acest colorant nu este în amestec cu alți coloranți, dînd o singură pată colorată pe hîrtia cromatografică.

Soluțiile organice de Victoria rein-blau B.O. sînt colorate în albastru intens. Folosind ca agent de extracție benzen metiletilcetona în proporție de 6: 1 (proba-martor nu extrage de loc colorant), complexul extras dînd extincția cea mai mare, ne-am stabilit la el, folosindu-l în toate determinările. S-a ajuns la acest rezultat, făcîndu-se încercări cu diverși solvenți dați în tabela 1.

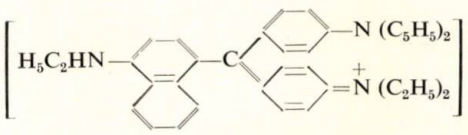
Tabela 1

ALEGEREA SOLVENȚULUI

Nr. crt.	Solvenți	$A_{625}^{1\ cm}$
1	Benzen	0,170
2	Benzen + metilcetonă 2:1	0,520
3	Benzen + metiletilcetonă 4:1	0,650
4	Benzen + metiletilcetonă 6:1	0,76
5	Toluen	0,110
6	Cloroform	0,04
7	Ciclohexanol	0,06

Reactivul Victoria rein-blau B.O. a fost folosit pentru prima dată în această lucrare la determinarea spectrofotometrică a ionului Tl (III) și a condus la rezultate foarte bune, pentru a fi introdus în chimia analitică, ținînd cont de sensibilitatea și solubilitatea deosebită pe care o posedă.

Structura colorantului este următoarea:



M = 553,45

Pentru executarea determinărilor, reactivul a fost în prealabil purificat prin recristalizări repetate. Puritatea a fost determinată prin metoda precipitării cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N și s-a găsit 98,5% [5].

Modul de lucru

În pîlnii de separare de 50 cm³ se adaugă soluții de Tl (III) de la 1 la 7 cm³ $1 \cdot 10^{-5}$ M, apă distilată, acid bromhidric 64% și o soluție apoasă de colorant 0,05%, astfel încît volumul total apos să fie de 10 cm³. Probele s-au agitat timp de 2 min cu 10 cm³ solvent (amestec de benzen cu metiletilcetonă 6: 1). Proba-martor pregătită în mod analog, cu deosebirea că în locul soluției de Tl (III) s-a adăugat apă distilată, nu extrage de loc colorant, fapt pentru care în locul ei s-a folosit solventul. După separarea fazelor, s-au măsurat absorbanțele fazelor organice în cuve de 1 cm grosime la $\lambda = 625$ nm, la spectrofotometrul VSU-2.

Caracteristica spectrală

Pentru obținerea caracteristicii spectrale a combinației cercetate, s-au determinat spectrele de absorbție electronice ale colorantului în apă, în concentrație de $5 \cdot 10^{-4}$% față de solvent, în domeniul 340—660 nm,

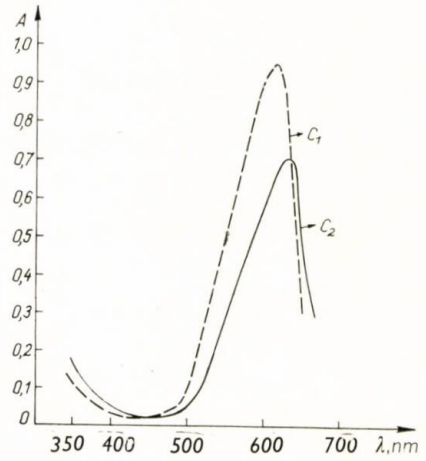


Fig. 1. Influența lungimii de undă asupra absorbanței: C_1 — Reactiv — solvent $\lambda = 610$ nm; C_2 — compex — solvent $\lambda = 625$ nm.

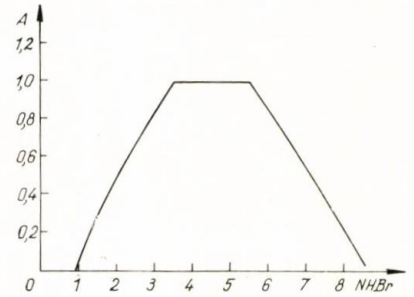


Fig. 2. Dependența absorbanței de *p*H-ul soluției.

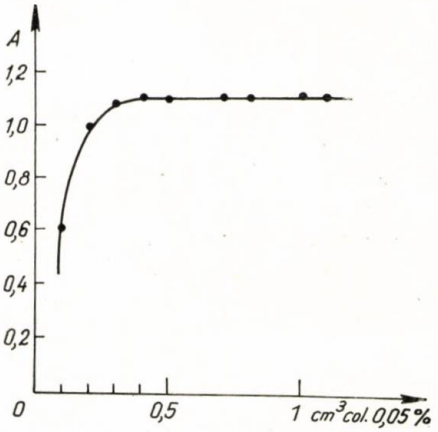


Fig. 3. Dependența absorbanței de concentrație clor.

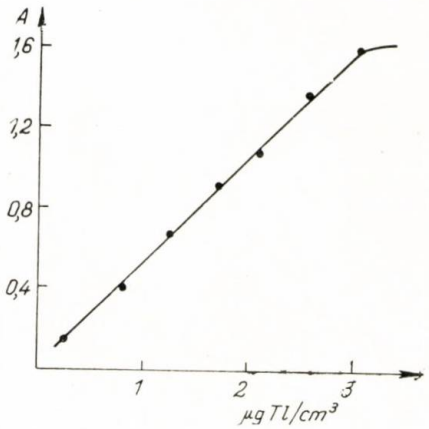


Fig. 4. Curba de etalonare.

cît și a combinației complexe față de solvent în același domeniu.

Rezultatele sînt prezentate un figura 1. Ambele spectre de absorbție au fost efectuate la spectrofotometrul Jobin Yvon.

Colorantul în apă prezintă un maximum de absorbție la $\lambda = 610$ nm, iar complexul îl prezintă la $\lambda = 625$ nm. Din variația extincției cu lungimea de undă rezultă că structura colorantului rămîne neschimbată în combinația obținută.

În figura 1 se vede că maximul spectrului de absorbție a combinației complexe este deplasat batocrom față de spectrul molecular al colorantului, deplasare care se atribuie formării unor complecși cu transfer de sarcină de tipul $\sigma - \pi$, și deplasarea este cu atît mai mare, cu cît greutatea moleculară a complexului este mai mare.

Influența pH-ului soluției

Aciditatea soluției influențează formarea tetrabromtalatului de Victoria rein-blau B.O. Variindu-se aciditatea de la 1,38 la 7N (fig. 2) și menținîndu-se constanți ceilalți parametri, astfel încît volumul apos total să fie de 10 cm³, s-a găsit extincția maximă pentru concentrația de 3,46 N acid bromhidric, curba prezentînd un palier pînă la 5,5 N HBr.

Nu au fost întîmpinate condiții dificile de reacție care să necesite folosirea unor soluții-tampon. În mediu de acid clorhidric, reacția nu are loc.

Concentrația reactivului Victoria rein-blau B.O. influențează asupra extincției combinației complexe, după cum se vede din figura 3. Extincția crește o dată cu mărirea concentrației colorantului, domeniul optim de obținere a complexului fiind la concentrația de 0,4 cm³ colorant 0,05%. Peste această concentrație, extincția rămîne constantă. Succesiunea adăugării reactivilor a fost stabilită, urmărindu-se acțiunea logică a fiecăruia dintre ei și apoi verificîndu-se prin diverse încercări. Ea este păstrată în toate determinările în ordinea: ion metalic, apă distilată, HBr 3,5 N, colorant 0,05% și solvent.

Stabilitatea în timp a acestui compus s-a dovedit a fi deosebit de bună, deoarece după cinci zile extincția nu s-a modificat.

Graficul de etalonare

Variația absorbanței în funcție de concentrația soluției de Tl (III) este prezentată în figura 4, de unde se vede că legea Bougue-Lambert-Beer este respectată între limitele 0,1—3 μg Tl/cm³. Sensibilitatea reacției, după cum o indică coeficientul molar de extincție, a cărui valoare este $\varepsilon = 110\,000$ este foarte mare.

S-au mai întîlnit cazuri la determinarea taliului cu coloranți bazici prin metoda extractiv-fotometrică, în care valoarea coeficientului molar de extincție să depășească 100 000 [6], ceea ce duce la folosirea lui cu multă încredere în determinările analitice.

Raportul de combinare a anionului $TlBr_4^-$ cu cationul colorantului bazic s-a determinat prin metoda variațiilor continui a lui J o b [7], utilizîndu-se două perechi de soluții izomolare de concentrații $1 \cdot 10^{-5}$ M și $5 \cdot 10^{-5}$ M. Maximele absorbanței (fig. 5) indică un raport de combinare $TlBr_4^-$/colorant de 1: 2.

Constanta de instabilitate a fost aproximată folosind două perechi de soluții neizomolare:

I: 2,5. 10^{-5} MTl și $5 \cdot 10^{-5}$ M colorant;

II: $5 \cdot 10^{-5}$ M Tl și $1 \cdot 10^{-4}$ M colorant.

Rezultatele obținute experimental sînt trecute în figura 6, iar valorile lui x, rezultate din graficele acestei figuri, au fost introduse în relația:

$$K = \frac{G^{m+n-1} p^{n-1} [(p \cdot m + n) x - n]^{m+n}}{m^{n-1} n^{m-1} (p-1)^{m+n-1} [n - (m+n) x]}$$

Valoarea medie a constantei de instabilitate este

$$K = 0{,}78 \cdot 10^{-10}.$$

Interferența ionilor străini. Reacția dintre Tl și Victoria rein-blau B.O. nu este deranjată de un număr mare de elemente. În condițiile optime de reacție, menționate, s-a urmărit influența unor ioni ai metalelor cu proprietăți asemănătoare prin adăugare de soluții de concentrații $1 \cdot 10^{-4}$ M și $1 \cdot 10^{-3}$ M. Au fost examinate următoarele metale: Ga (III), In (III), Fe (III), Sb(III), Au(III) și Ge(IV). Folosind ca probă-martor solventul, extincțiile arată că interferă numai In(III) și Au(III) la concentrația de 1cm³, $1 \cdot 10^{-3}$ M. Pentru concentrația 10^{-4} nu interferă nici un element. Rezultatele sînt trecute în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Tl (III) introdus μg	Ioni străini adăugați		$A_{625}^{1\,cm}$
		ionul	μg	
1	2.04	—	—	0,600
2	2,04	In (III)	115	1,150
3	2,04	Ga (III)	70	0,000
4	2,04	Au (III)	197	1,500
5	2,04	Fe (III)	56	0,000
6	2,04	Sb (III)	122	0,000
7	2,04	Ge (IV)	73	0,000

Concluzii

S-au studiat condițiile optime de desfășurare a reacției dintre colorantul bazic trifenilmetanic Victoria rein-blau B.O. și ionul $TlBr_4^-$, formîndu-se compusul colorat în albastru — tetrabromtalat de Victoria rein-blau B.O., insolubil în apă. Combinația formată este extrasă în amestec de benzen și metiletilcetonă, în proporție de 6: 1. Reacția este foarte sensibilă și stabilă, rapidă și precisă. Prin eliminarea interferențelor semnalate, reacția poate fi recomandată în scopuri analitice ca metodă spectrofometrică.

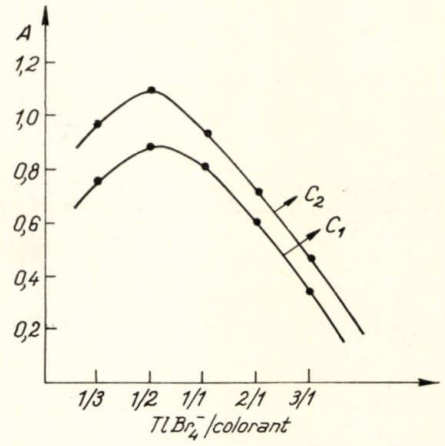


Fig. 5. Raport de combinare:
Soluții izomolare: $C_1 = 1 \cdot 10^{-5}$M; $C_2 = 5 \cdot 10^{-5}$M.

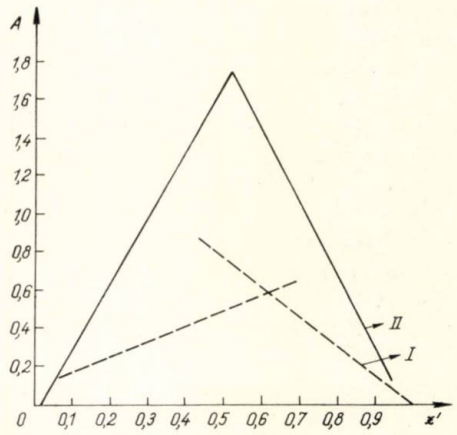


Fig. 6. Determinarea constantei de instabilitate:
I — X = 0,62; II — X = 0,52.

Bibliografie

1. Popa, Gr., Pătroescu, C. și Constantinescu, C. A III-a Conferință națională de chimie, Brașov, 1971, p. 91—96
2. Constantinescu, C. Rev. Chim. **24,** nr. 8, 1972, p. 495.
3. Popa, Gr., Pătroescu, C. și Constantinescu, C. Rev. Chim. **24,** nr. 12, 1972, p. 243.
4. Poter, W. L. Anal. Chem. **23,** 1951, p. 412.
5. Lestovschi, R. P. și Veinstein, Jo. I. Analiza tehnică în industria produselor interne și a color. cap. XIII Gozhimizdat, Moscova — Leningrad, 1958.
6. Taraian, V. M. și Ovsepian, E. N. Dokl. Acad. Nauk. Armanscaia, SSR, **47,** nr. 1, 1968, p. 27—30.
7. Job, P. Justus Liebigs, Ann d. chem. **10,** nr. 9, 1928, p. 113.

(urmare din pag. 559)

Bibliografie

1. Blazek, J. Cs. Farm., **5,** 1956, p. 210.
2. Cornwall, O. Chem. Abstr., **57,** 1962, p. 7 385.
3. Bican-Fister, T și Andrec, A. J. Pharm. Sci., **53,** 1964, p. 219.
4. Pellerin, F. și Demay, D. Ann. pharm. franc., **22,** 1964, p. 307.
5. Posgay-Kovacs, E. Acta Pharm. Hung., **35,** 1965, p. 75.
6. Mainville, C. A. și Chatten, G. L. J. Pharm. Sci., **2,** 1964, p. 53.
7. Monclercq, M. și Nys, C. J. Pharm. Belg., **17,** 1962, p. 241.
8. Siedlanovska, H. Acta Pharm. Pol., **21,** 1964, p. 33.
9. Milos, C. J. Assoc. Offic. Agr. Chem., **48,** 1965, p. 607.
10. Pinyazno, J. R. M. Farmatsevt, Zh., (Kiev) **6,** 1964, p. 12.
11. Nyitrai, L. Acta Pharm. Hung., **34,** 1964, p. 60.
12. Jeske, S. și Kabnowska, Z. E. Pharm. Polska, **24,** 1964, p. 248.
13. Succhi, J. și Huber, R. Pharm. Acta Helv., **35,** 1961, p. 511.
14. Braxhmann, H. E. și Furuga, T. J. Pharm. Sci., **53,** 1964, p. 1 549.
15. Deckers, W. și Müller, A. J. Chromatog., **17,** 1965, p. 618.
16. Chmil, V. D. și Shostenko, Y. V. Z. Analyt. Chem., **20,** 1965, p. 1 122.
17. Bayer, J. J. Chromatog., **16,** 1964, p. 237.
18. Hartman, I. J. Chromatog., **16,** 1964, p. 223.
19. Quincke, J. P. J. Chromatog., **32,** 1968, p. 162.
20. Gănescu, I., Popescu, A., Proteasa, M. și Cioica, M. Anal. St. Univ. Craiova, **1,** 1970, p. 167.
21. Cioica, M., Gănescu, I. și Popescu, A., Lucrările celei de a III-a Conferințe naționale de chimie analitică, **1,** 1971, p. 207.
22. Cioica, M., Gănescu, I. și Popescu, A. Farmacia București, **4,** 1972 p. 215.
23. Gănescu, I., Popescu, A., Cioica, M. și Proteasa, M. Anal. St. Univ. „Al. I. Cuza" — Iași, **2,** 1972, p. 151.
24. Gănescu, I., Cioica, M. și Popescu, A. Farmacia București, **1,** 1970 p. 33.
25. Gănescu, I., Popescu, A. și Cioica, M. Rev. Roum. Chim., **15,** 1970, p. 1 343.
26. Zsako, J. Varhelyi, C. și Ganescu, I. Rev. Roum. Chim., **13,** 1968, p. 581.
27. Zsako, J., Varhelyi, Cs., Ganescu, I. și Zoldi, L. Monatsch., **99,** 1968, p. 2 235.

I. Gros, H. Kolck şi D. Both

Dozarea colorimetrică indirectă a magneziului din unele lichide fiziologice

În vederea studierii metabolismului magneziului la copii [1], s-a ivit necesitatea dozării magneziului urinar.

Pentru dozarea acestui cation în lichide fiziologice, s-au propus diferite metode colorimetrice. Astfel, după ce în prealabil se precipită calciul sub formă de oxalat, magneziul din serul de sînge poate fi determinat cu tropeolină sau cu galben de titan [2], iar cel din urină prin intermediul fosfatului de magneziu şi amoniu [2, 3].

Magneziul şi calciul din *lichide fiziologice* se determină şi prin fotometrie în flacără [4], iar recent la dozarea acestor două elemente se apelează la spectrofotometria de absorbţie atomică. Aceste două metode sînt rapide şi sensibile, dar necesită o aparatură mai pretenţioasă.

În această lucrare se descrie o metodă colorimetrică de dozare a magneziului urinar, bazată pe separarea acestuia sub formă de fosfat de magneziu şi amoniu şi dozarea prin intermediul albastrului de molibden, a ionului fosfat, echivalent cu cel de magneziu. La îndepărtarea calciului sub formă de oxalat şi la separarea şi spălarea precipitatului de fosfat de magneziu şi amoniu s-a păstrat, în linii mari, modul de lucru recomandat de literatură [2]; în schimb, la dozarea ionului ortofosforic s-a folosit un mod de lucru elaborat recent de către autori [5].

Partea experimentală

Aparatură

— Fotocolorimetru după dr. Lange, tip VII S, echipat cu cuve de sticlă de 100 ml, avînd grosimea stratului de 3,4 cm şi cu filtru roşu RG-2 (transparenţa maximă la 700 nm).

— Centrifugă de laborator Janetzki, tip T 22, cu turaţie reglabilă.

Reactivi — Soluţii

— Oxalat de amoniu, soluţie 4%
— Acetat de sodiu, soluţie saturată
— Fosfat de amoniu, soluţie 5%
— Amoniac, soluţie 25% şi 10%
— Alcool etilic 75%
— Acid sulfuric, soluţie 0,1 N

— Reactiv sulfomolibdenic: 54 g paramolibdat de amoniu $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ se dizolvă în 450 ml apă, se adaugă 500 ml acid sulfuric concentrat (98%), se transvazează după răcire într-un balon cotat de 1000 ml şi se completează cu apă la semn. O eventuală nuanţă albăstruie a reactivului dispare prin adăugare a 2—3 picături de HNO_3 concentrat. Reactivul se păstrează într-o sticlă brună la întuneric.

— Soluţie reducătoare pe bază de clorură stanoasă: 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ şi 5 ml HCl conc. la 100 ml soluţie; se prepară proaspăt.

— Soluţie-etalon de fosfat: 1,433 g fosfat primar de potasiu KH_2PO_4 la 1000 ml soluţie; 1 ml conţine 1 mg PO_4^{-3}

Modul de lucru

a. Precipitarea şi separarea magneziului

5 ml urină se tratează într-o eprubetă de centrifugă cu 1 ml soluţie 4% de oxalat de amoniu şi 2 ml soluţie saturată de acetat de sodiu; se amestecă bine şi se lasă în repaus 30 min; apoi se centrifughează la circa 2000 rot/min, timp de 20 min. Din lichidul limpede se pipetează 6 ml, se introduc într-o altă eprubetă de centrifugă, unde se tratează cu 1 ml soluţie 5% de fosfat de amoniu şi 2 picături de soluţie 25% de amoniac, agitînd bine. Pentru a favoriza separarea precipitatului, se freacă pereţii interiori ai eprubetei cu o baghetă de sticlă. Se lasă peste noapte în repaus şi se centrifughează. Lichidul limpede, se îndepărtează precaut cu ajutorul unei siringi şi se spală precipitatul rămas prin agitare cu circa 6 ml soluţie 10% de amoniac, care după centrifugare se îndepărtează. Operaţia de spălare cu soluţie de amoniac se mai repetă de două ori. Urmează o spălare cu alcool etilic 75%, după care se usucă precipitatul pe o baie de apă la fierbere, sau în etuvă la 100°C.

În cazul în care urina conţine cantităţi dozabile de albumină, proba iniţială se evaporă şi se calcinează, iar reziduul se dizolvă într-o cantitate mică de acid clorhidric diluat şi se completează la volumul de 5 ml cu apă distilată, după care se procedează în modul arătat înainte.

b. Dozarea ionului fosfat din precipitatul de fosfat de magneziu şi amoniu.

Precipitatul se dizolvă în 5 ml H_2SO_4 0,1N şi se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, folosind la această operaţie alţi 5 ml de acid sulfuric. Se completează balonul la semn cu apă distilată şi se omogenizează conţinutul său. 5 ml din soluţia omogenă se diluează în alt balon cotat la 100 ml, apoi se transvazează într-un vas conic cu dop rodat, se termostatează la 25°C şi se adaugă 5 ml reactiv molibdenic şi 1 ml soluţie reducătoare, agitîndu-se bine după adăugarea fiecărui reactant. Proba se păstrează la întuneric şi se fotometrează după 10 min la 700 nm, folosind apă distilată drept referinţă. O dată pe zi se face o probă oarbă, a cărei extincţie se scade din valorile citite la probele de analizat.

Tabela 1

REZULTATELE ANALIZELOR UNOR AMESTECURI SINTETICE

Nr. probă	Concentrația reală mg/100ml		Magneziu găsit, mg/100 ml			Rezultate corectate (x 1,08)	
	calciu	magneziu	rezultate individuale	media determinărilor	eroarea relativă față de medie, %	media determinărilor	eroarea relativă față de medie, %
1	8,09	1,15	0,95 0,95 0,95	0,95	—17,0	1,03	—10,4
2	8,09	2,31	1,91 2,32	2,11	—8,6	2,28	—1,3
3	—	2,31	1,91 2,32	2,11	—8,6	2,28	—1,3
4	2,02	4,62	4,09 4,36 4,36	4,27	—7,6	4,62	0
5	4,04	4,62	4,23 4,09 4,36	4,23	—8,5	4,57	—1,1
6	8,09	4,62	4,23 4,36 4,23	4,27	—7,6	4,62	0
7	—	9,24	8,87 8,73 8,87	8,82	—4,5	9,52	+3,0

Concentrația ionilor fosfat din soluțiile fotometrate se determină cu ajutorul unei drepte de etalonare. La etalonare se procedează în felul următor: din soluția-etalon de fosfat (1 mg PO_4^{-3}/ml) se prepară prin diluare soluții avînd un conținut de 0,02—0,15 mg PO_4^{-3} la 100 ml. Se adaugă reactivii, se fotometrează în modul cunoscut și se trec datele într-un grafic.

Dacă concentrația ionilor fosfat din proba de analizat nu se află în domeniul de concentrații pentru care s-a făcut etalonarea, se va alege alt raport de diluare a soluției (înaintea adăugării reactivilor) decît cel indicat (5: 100).

c. Calcule

Conținutul de magneziu din urină se calculează cu ajutorul următoarei relații:

$$[Mg]_U = [PO_4^{-3}]_F \times 136$$

în care:

$[Mg]_U$ este concentrația magneziului din urină, mg/100 ml;

$[PO_4^{-3}]_F$ — concentrația ionului fosfat din soluția de fotometrat, mg/100 ml;

136 — factor ce ține cont de operațiile de diluare în timpul lucrului și de echivalența dintre magneziu și fosfat.

Rezultate și discuții

Metoda a fost verificată pe soluții cu conținut cunoscut de magneziu și calciu.

Prin dizolvare de carbonat de calciu, respectiv carbonat de magneziu, amîndoi de calitate p.a., în acid clorhidric la cald și diluare cu apă, s-au obținut mai întîi două soluții etalon, al căror conținut în calciu, respectiv magneziu, a fost determinat cu precizie prin titrare complexometrică. Aceste două soluții au servit la prepararea soluțiilor mai diluate, folosite la verificarea metodei. Compoziția probelor sintetice și rezultatele analizelor efectuate sînt trecute în tabela 1.

Se observă că magneziul determinat este ceva mai mic decît cel real, și anume cu 0,2—0,4 mg/100 ml probă, în domeniul de concentrații 1—10 mg/100 ml. O pierdere a magneziului prin coprecipitare cu oxalatul de calciu pare să fie exclusă, fiindcă rezultatele probelor cu conținut identic de magneziu și conținut diferit de calciu nu se deosebesc între ele.

Ținînd cont de numărul mare de operații necesare efectuării analizei, reproductibilitatea metodei este bună.

Cauza erorii sistematice, care afectează rezultatul analizei, nu a putut fi depistată. În vederea apropierii rezultatelor analizei de concentrațiile reale, se pot înmulți rezultatele obținute cu factorul de corecție 1,08 (stabilit experimental), așa cum este de altfel exemplificat în tabela 1.

Metoda de analiză expusă a servit la studiul metabolismului magneziului la copiii sănătoși și bolnavi, stabilindu-se o corelație ce există între magneziemie și anumite afecțiuni ale organismului [1].

Bibliografie

1. Both, D. Magneziul în patologia copilului; lucrare de diplomă Institutul medico-farmaceutic, București, 1971
2. Lange, B. Kolorimetrische Analyse; ediția a 6-a; Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1964, p. 122—127, 418—421.
3. Urbach, C. Biochem. Z. **241**, 1931, p. 222.
4. Muth, H. W. Dtsch. med. J. **1955**, p. 599.
5. Gros, I. și Kolck, H. Chimie analitică **2**, 1972, p. 98—102.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Un nou catalizator pentru fabricarea acrilonitrilului.

2. Procedee de fabricare a îngrășămintelor complexe pe bază de uree.

3. Un procedeu nou de extragere a proteinelor.

4. O nouă cale de obținere a cuprului.

5. Noi fibre de alumină rezistente la căldură.

6. O variantă nouă a procedeului DSM de fabricare a caprolactamei fără produse secundare.

7. Scurte știri

1. *Trei firme japoneze, prin eforturi comune, au pus la punct un nou catalizator utilizat la fabricarea acrilonitrilului. În felul acesta, Societatea Sohio din S.U.A., specializată în această fabricație, a putut înlocui catalizatorul său pe bază de platină, din fabricile existente în funcțiune.*

Avantajul principal al noului catalizator constă în faptul că reduce cu 10% cantitatea de sulfat de amoniu produs secundar, a cărui utilizare constituie în ultima vreme o problemă din ce în ce mai greu de rezolvat.

2. *În cadrul conferinței ISMA, ținută la Sevilla în noiembrie 1972, s-a evidențiat importanța ureei ca adaos suplimentar de azot la fabricarea îngrășămintelor complexe granulate.*

În lucrarea cercetătorilor de la Fisons Ltd. Anglia s-a arătat că ponderea ureei în totalul de îngrășăminte cu azot este de 22%. Capacitatea de producție mondială a crescut anual cu 67%, ajungînd astfel de la 1,6 mil. t N_2 în 1962 la peste 10,5 mil. t N_2 în 1970. Se apreciază că în anul 1979—1980 necesarul mondial de uree utilizată ca îngrășămînt va ajunge la 15 mil. t N_2, reprezentînd 30% din totalul de îngrășăminte cu azot.

Procedeul Fisons de fabricare a acestor îngrășăminte complexe, cunoscute sub numele de ureofosfați de amoniu (UAP), este aplicat în instalația industrială de la Huelva — Spania, dată în funcțiune de circa. 3 ani și care produce opt tipuri de asemenea îngrășăminte.

Unul dintre avantajele principale ale procedeului îl constituie investițiile scăzute pentru o linie de fabricație de mare capacitate, ca urmare a gradului de amonizare scăzut, nemaifiind necesară în acest caz recuperarea prin spălare a amoniacului din gaze.

Procedeul Ugine Kuhlmann permite obținerea îngrășămintelor foarte concentrate lichide sau solide pe bază de fosfați de amoniu și uree. Acidul fosforic se purifică prin cristalizarea P_2O_5-ului ca fosfat de uree, iar cristalele rezultate se utilizează apoi la fabricarea îngrășămintelor lichide pe bază de polifosfați de amoniu.

Reacțiile dintre acidul fosforic, uree și amoniac sînt astfel conduse, încît balanța termică să fie pozitivă, iar procesul să devină autotermal.

Fosfatul de uree constituie un nou îngrășămînt cu proprietăți fizice bune, nehigroscopic și foarte concentrat, și anume 17% N_2 și 44% P_2O_5.

Fosfatul de uree poate fi folosit și ca intermediar la fabricarea altor sorturi și mai concentrate, ca, de exemplu polifosfați, care sub formă de soluții ajung pînă la 15—17% N_2 și 27—31% P_2O_5. Adăugînd fosfatului de uree clorură de potasiu și uree suplimentară, se pot obține îngrășăminte solide de tipul 20—20—20.

În cadrul aceleiași conferințe, cercetătorii japonezi de la Mitsiu Toatsu au prezentat un procedeu nou de fabricare a îngrășămintelor complexe de tipul ureofosfați de amoniu, experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de 0,5 t/h.

Pe scurt, procesul constă în următoarele: ureea topită la 135°C este pompată într-un vas de amestecare în care se introduce fosfatul monoamoniacal și clorura de potasiu preîncălzite la 100°C, respectiv 250°C. Amestecul astfel format se concentrează într-un evaporator final pînă la 0,5% umiditate, după care se granulează în ulei, dimensiunea granulelor putînd fi ușor controlată.

Procedeul cunoscut sub denumirea de Mitsui-Toatsu Oil Cooling Process permite obținerea îngrășămintelor complexe cu conținut ridicat de uree, investițiile fiind mult reduse, iar condițiile de lucru ușor de controlat și menținut.

Ultima lucrare prezentată a cuprins date obținute la trei instalații industriale diferite, care nu au fost proiectate pentru a utiliza uree ca sursă suplimentară de azot la fabricarea îngrășămintelor complexe de tip fosfați de amoniu, privind formarea biuretului, hidroliza ureii, balanța de amoniac la granulare, precum și reducerea solubilității în apă a P_2O_5-ului la amonizare și uscare.

3. *În cadrul Institutului Național de Cercetări Agronomice (INRA) din Franța-s-a pus la punct un procedeu nou de extracție și purificare a proteinelor vegetale prin fermentare biologică. Aceste proteine vor fi utilizate, în special, ca hrană suplimentară a animalelor.*

În același timp, datorită valorii excepționale a produsului obținut, se întrevede posibilitatea încorporării acestora în alimentația umană.

Metoda de obținere a acestor proteine constă în fermentarea turtelor de semințe oleaginoase sau de făini vegetale în prezența unui ferment natural, și anume „Geotrichum candidum". Acest microorganism are proprietatea de a distruge nu numai produsele toxice naturale care limitează utilizarea acestor turte în alimentația animalelor, dar și eventualele reziduuri de pesticide. Pe de altă parte, acest ferment solubilizează proteinele, ceea ce le face mult mai asimilabile. Acestea, solubilizate astfel, sînt apoi uscate prin atomizare.

Față de metodele chimice de obținere a proteinelor aplicate deja în multe țări, noul procedeu biologic aparținînd INRA-ului prezintă multe avantaje, și anume:

— gradul de încorporare este mult superior;

— calitatea bacteriologică este incontestabilă;

— calitățile organoleptice au fost apreciate ca satisfăcătoare.

4. *Un procedeu nou de tratare chimică a sulfurilor minerale va fi aplicat la scară industrială într-o fabrică în construcție la Anaconda, Mont., care costă 22 mil. dolari și va produce anual 36 000 t cupru. Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1974.*

Toate companiile de cupru au investigat metode hidrometalurgice în care metalul este extras din minereu cu ajutorul unui solvent, după care este recuperat din soluție într-o formă relativ pură. Acestea prezintă avantaje mari: nu sînt necesare topitorii și nu ridică probleme privind poluarea cu fum, praf sau bioxid de sulf. În plus, multe din echipamente pot fi înlocuite de tehnici simple de manipulare a lichidelor. Coroziunea puternică, însă, a împiedicat aplicarea acestor metode în cazul minereurilor sulfuroase. Metoda, aplicată la Anacoda și pusă la punct sub conducerea lui Nathaniel Arbiter, în cadrul Departamentului de cercetări metalurgice de la Tuscon, Arizona, este cunoscută sub denumirea de procedeul Arbiter.

Acesta constă în dizolvarea cuprului din concentratele obținute din minereuri sulfuroase, cu ajutorul amoniacului, într-o serie de vase care lucrează la temperatură și presiune joasă. Cuprul este apoi separat din soluția rezultată la dizolvare cu ajutorul schimbătorilor de ioni lichizi (solvent organic) și, după aceea, recuperat prin electroliză.

Procedeul este patentat și a fost pilotat și pentru nichel și alte metale neferoase cu rezultate bune.

Compania cercetează combinarea procesului de dizolvare și alte cîteva etape ale procedeului Arbiter cu procedeul clasic de topitorie. Lucrările ar putea controla emisia de SO_2 de la turnătorii.

5. *Societatea americană Aluminium Co. afirmă că a pus la punct un procedeu nou de obținere a fibrelor de alumină ieftine, foarte pure și capabile să reziste la peste 1650°C. Noul material poate înlocui fibrele de sticlă la cuptoarele metalurgice sau acolo unde se cer materiale rezistente la 125°C. Procedeul, rezultatul cercetărilor Alcoa pentru NASA, privind izolarea suprafețelor este încă în studiu. Mostrele pentru clienții industriali vor fi*

livrate abia în 12—18 luni, dar prețul pare a fi de maximum 5 dolari/livră.
Procedeul pentru fabricarea oxidului de aluminiu — denumit Saphiber (pentru safir) — o piatră prețioasă de alumină nehidratată, este rodul a cinci ani de cercetare (U. S. 3.705.223). Fibrele policristaline conțin mai mult de 99% alumină și sînt cunoscute datorită rezistenței lor la temperaturi ridicate. Ele prezintă și alte avantaje, și anume: sînt inerte în atmosferă oxidantă sau reducătoare și rezistente față de o serie de agenți corosivi. Specialiștii care au pus la punct obținerea produsului arată că Saphiber-ul este fabricat dintr-o suspensie fluidă de α-alumină care este răsucită pentru a produce fibre. Temperatura elimină impuritățile și sinterizează alumina, producînd fibre cu diametrul mai mic de 20 μ. Nu a fost precizat modul cum firma Alcoa intenționează să aplice noua descoperire. Piața pentru fibre de alumină care rezistă pînă la 1 100°C oferă perspective bune. O largă aplicare o au la izolarea conductelor, a ventilelor de abur etc.
O utilizare majoră ar fi la placarea furnalelor. O dată cu dezvoltarea acestei întrebuințări, producătorii s-au orientat înspre fibre capabile să reziste la temperatură și să fie competitive la preț cu cărămizile refractare.
Reformerele primare și cuptoarele de etilenă lucrează la 700—1 200°C, temperatură ce se încadrează în aceea a fibrelor ceramice. Acestea se fabrică în straturi suprapuse și cu modul rigid. Pentru micșorarea costului, ele sînt deseori combinate cu materiale de izolare mai puțin costisitoare.
O aplicație importantă ar fi la cuptoarele care lucrează la peste 1500°C. Producătorii de fibre încearcă să satisfacă această necesitate. De exemplu, Societatea Carborundum a pus pe piață în 1972 materialul Fiberfrax-H, ce conține 62% alumină și rezistă la peste 1 270°C. Costul său este de 1 dolar/livră. Mai multe firme chimice au trecut la înlocuirea cărămizilor refractare cu fibre ceramice, pentru că sînt mai ușor de montat, putînd fi fixate prin sudură, precum și datorită stabilității lor la șoc termic.

6. De curînd, Societatea DSM a dezvoltat un procedeu de obținere a caprolactamei ce poate fi aplicat la scară industrială, privind conversia ciclohexanonoximei în caprolactamă, fără formare de produse secundare sau care să ridice probleme de poluare.
Cunoscut sub denumirea de procedeul DSM cu recirculareа acidului sulfuric, acesta are următoarele caracteristici:
— prepararea amestecului de caprolactamă — acid sulfuric, pe baza reacției dintre acidul sulfuric și ciclohexanonoximă, obținută utilizînd hidroxilamină, la rîndul ei fabricată după procedeul HPO (hidroxilamină fosfat oximă), aparținînd tot Societății DSM, și unde nu rezultă sulfat de amoniu produs secundar;
— separarea caprolactamei din amestecul cu acidul sulfuric prin neutralizare la bisulfat de amoniu;
— recuperarea acidului sulfuric din bisulfatul de amoniu prin piroliza acestuia la 1 000°C, cu obținerea azotului și a bioxidului de sulf, acesta din urmă fiind transformat în oleum, după metoda clasică.
În procedeele obișnuite de fabricare a caprolactamei, pentru fiecare tonă produs finit rezultă 4,5 t sulfat de amoniu. Acesta este redus cu 60% (1,8 t/t) cu procedeul HPO și eliminat complet după noua metodă.

7. În Canada a fost pusă la punct și se aplică la scară industrială și în Statele Unite o tehnică nouă de decapare industrială nepoluantă. Acest procedeu hidraulic de mare putere rezolvă problema curățirii și punerii în stare de funcționare a instalațiilor industriale, datorită acțiunii abrazive a apei proiectate la o presiune care poate ajunge la 850 kg/cm².
Decaparea hidraulică este foarte răspîndită în țările amintite în industria chimică, rafinării, fabrici de hîrtie, șantiere navale, societăți feroviare, topitorii, precum și în alte aplicații industriale. Unul din principalele avantaje constă în faptul că suprimă utilizarea aditivilor chimici, apa sub presiune mare asigurînd o spălare integrală.

★

Mult timp cunoscută numai ca reactiv de laborator, hidrura de sodiu se impune în ultimul timp din ce în ce mai mult, în special, în industria organică, ca urmare a punerii la punct a sintezei hidrurilor complexe. Datorită ameliorării proprietăților sale tehnice — manipulare ușoară ca urmare a unei flegmatizări, fără pierderea activității — hidrura de sodiu este utilizată astăzi în cele mai variate domenii. Pentru a satisface necesarul mereu crescînd, Societatea vest-germană Degussa pune în funcțiune, la Theinfelden, o instalație mare, în care să se fabrice acest produs.

★

Societatea Monsanto — S.U.A. a pus pe piață două noi tipuri de lichid hidraulic rezistent la foc, comercializate sub numele de Pydraul E și C.
Produsul C este format dintr-un amestec de esteri fosfatici și fracțiuni petroliere selecționate.
Rezultatele obținute în încercările de laborator și industriale au arătat că aceste lichide prezintă performanțe excelente la compresoarele de aer, sistemele hidraulice care lucrează sub presiune, cuptoare electrice, regulatoarele turbinelor cu vapori și alte echipamente unde protecția contra focului este esențială.
Tipul Pydraul E este disponibil cu șapte viscozități diferite, iar Pydraul C, cu trei viscozități.

★

Divizia de pigmenți a Societății vest-germane Degussa a pus la punct fabricarea unui nou tip de negru de fum, comercializat sub denumirea de Printex 20. Fabricat după procedeul termic, acesta se distinge prin culoarea sa albăstruie, printr-o structură foarte fină, excelentă fluiditate și prin faptul că permite obținerea unei paste cu putere de acoperire ridicată.

★

În cadrul zilelor științei și tehnicii bulgare, care au avut loc la Bruxelles în decembrie 1972, printre exponate a atras atenția în mod deosebit aparatul destinat aealizei spectrale pentru procese rapide, lanborat de Laboratorul central de biofizică al Academiei de Științe Bulgare, brevetat în Anglia și Franța. Aparatul Superspectrometru 025, un spectrofotometru ultrarapid, permite înregistrarea programată a spectrelor de absorbție în intervalul 350—800 nm, în număr de 15 000 spectrograme pe secundă. Acesta poate fi utilizat în chimie și biologie.

★

Biroul de cercetări geologice și miniere (BRGM) din Orléans întreprinde cercetări privind reutilizarea integrală a constituenților reziduurilor urbane.
Punînd la punct într-o instalație-pilot procedeul de tratare a acestor reziduuri, acesta răspunde la o dublă necesitate, și anume:
— protejează mediul înconjurător recuperînd deșeurile de toate sorturile;
— reciclează și valorifică aceste reziduuri.
Rezultatele obținute permit deja posibilitatea exploatării industriale a procedeului. În felul acesta se pot recupera, sub formă de pudră sau lingouri, metalele cele mai diverse, ca: fier, alumină sau cupru.

★

Societatea suedeză Uddeholm a pus la punct o metodă nouă de afînare a oțelurilor inoxidabile, denumită procedeul Uddeholm. Se menționează că această operație se realizează cu costurile cele mai reduse în comparație cu metodele aplicate la ora actuală. Procedeul Uddeholm este un procedeu duplex, în care topirea oțelului inoxidabil se realizează într-un cuptor electric. Metalul topit este trecut apoi într-un convertizor, în care se insuflă un amestec de oxigen și vapor de apă. Noua metodă a fost pusă la punct într-un convertizor de 6 t.
La uzinele Uddeholm de la Degerfors — Suedia este în construcție un convertizor de 70 t capacitate, prevăzut să intre în funcțiune la sfîrșitul anului 1973.
Unul dintre avantajele majore ale procedeului constă în posibilitatea de au tiliza materii prime puțin costisitoare, cu conținut ridicat în carbon și siliciu. În plus, transformarea acestor materii prime are loc la temperatură scăzută și fără pierderi de crom.

★

Tehnicienii de la Combinatul Duslo Salo din Slovacia au pus la punct un procedeu de obținere directă a metilvinilcetonei (MVK) din acetilenă, fără o separare prealabilă a acetatului de vinil din amestecul de la dimerizare. După dimerizarea acetilenei, amestecul rezultat este supus hidratării.
Alături de produsul finit MVK rezultă și acetaldehidă ca subprodus. Acetilena nereacționată se reciclează în proces.

★

În Uniunea Sovietică, la Erevan, tehnicienii de la fabrica de acetat de polivinil au dezvoltat și introdus în producție un nou tip de alcool polivinilic de calitate superioară, folosit ca adeziv pentru diverse materiale din industria radiotehnică și poligrafie.

★

Un procedeu nou de recuperare a monoxidului de carbon a fost patentat de curînd de către Societatea americană Bethlehem Steel (U. S. 3. 716.619). Gazele cu

conținut de CO sînt comprimate și apoi spălate cu metanol, cu care reacționează formînd un ester lichid. Acesta se separă apoi ușor de gazele nereacționate și prin descompunere regenerează monoxidul de carbon și alcoolul metilic ce se recirculă. S-a testat la scară-pilot un sistem de control cu emisie, dezvoltat de către Oronzio De Nora ; în cazul utilizării acestui sistem, pierderile de mercur se situează sub 10 g mercur/t clor. Cantitățile de mercur ce se pierd în acest caz sînt următoarele : 0,02—0,1 mg/l în apa ce părăsește instalația, 0,1—0,2 mg/l în hidroxidul de sodiu, 0,02—0,1 mg/m³ în aer și 0,01—0,1 mg/m³ în hidrogen. Din gaze (hidrogen și aer), mercurul este îndepărtat cu ajutorul unei soluții de sare, care circulă în contracurent cu gazul ; din lichide (apă și hidroxid de sodiu) se îndepărtează prin stripare cu hidrogen.

★

S-a cercetat posibilitatea construcției unor instalații de mare capacitate pentru obținerea metanolului din gaze naturale bogate în CO. Fabrica, în a cărei construcție sînt interesate și mai multe firme americane, deoarece metanolul obținut va fi exportat în mare majoritate în S.U.A., va fi construită, probabil, la Karachi. Costul construcției unor asemenea instalații gigantice se evaluează la aproximativ 1 miliard dolari.

★

În S.U.A. s-a sintetizat un nou medicament cu acțiune antimalarică cu o eficiență ridicată. Este vorba de 5,6-diclor-2-[4-{(4-(dietilamino) — 1 — metilbutil] amino) — 6 -metil-2-pirimidinil) amino] benzimidazol.
Se administrează pe cale bucală. Este de aproximativ 28 de ori mai eficient față de Plamodium berghei, care provoacă malaria, decît chinina. Administrat subcutanant, este eficient chiar în cantități de 40 mg/kg corp. Noul medicament, spre deosebire de alte combinații ale grupei pirimidinilaminobenzimidazol, este activ și față de Plasmodium gallinaceum.

★

În S.U.A. se efectuează cercetări în vederea găsirii unor medicamente împotriva drogării cu heroină. Cercetările se execută în cadrul unui program de cercetare finanțat de către stat cu 308 000 dolari. Încercările se vor face cu 30 de maimuțe ; va fi studiată influența mai multor substanțe asupra urmărilor consumului de heroină și al altor narcotice.

★

În Republica Federală Germania s-a obținut un nou agent tensioactiv „Lutensid As 2233", cu o viscozitate de aproximativ 2500 cP. Este vorba de o soluție apoasă 28% a unui sulfat de sodiu — alcool poliglicoleter. Produsul are proprietăți de spumare, umectare și spălare foarte bune și poate fi utilizat într-o gamă foarte largă de produse ale industriei detergenților și industriei cosmetice.

★

Noul detergent fără fosfat produs în S.U.A. de firma Procter & Gamble din 1972 se vinde sub aceeași denumire ca cel cu fosfat „Tide". Acest detergent nu conține nici un liant, însă conține 23% sodă și 18% silicați. Substanțele active sînt un sulfonat liniar de alchil și un etersulfatetoxilat de talc-alcool. De asemenea, conține un sulfonat olefinic și o combinație neionică în proporție de 1%. Utilizarea sulfonaților olefinici este nouă ; ei sînt mai scumpi decît sulfonații de alchil, însă au o serie de avantaje față de aceștia : sînt mai ușor biodegradabili, nu produc alergii pe piele și sînt mai puțin toxici. Pe de altă parte, sînt mai puțin sensibili față de cationii conținuți în apa dură.

★

În S.U.A. se va amenaja un centru de valorificare a californiului 252, căruia A.E.C. îi va pune la dispoziție 100 mg Cf-252 în valoare de 1 mil. dolari. Centrul va funcționa în cadrul laboratoarelor Gulf Radiation Technology. Primul centru de acest tip a fost înființat în 1971 la Institutul de cercetări nucleare al Universității Louisiana State, la Baton Ronge. Ambele centre vor juca un rol important în introducerea procedeelor cu Cf-252. Firmele interesate în astfel de procedee pot folosi gratuit instalațiile, sursele de Cf-252 și aparatele de măsură, pentru a verifica aplicabilitatea noilor procedee în cazul problemelor întreprinderilor lor.
Pînă acum, Cf-252 a fost utilizat în cadrul programului AEC al institutelor de cercetare pentru măsurarea poluării, în radiobiologie, radioterapie, controlul operațiilor, radiografie cu neuroni și în detectarea depozitelor de minereuri. Recent, AEC a redus prețul la 10 dolari/μg Cf-252.

★

În S.U.A. s-a obținut pentru prima oară izotopul fosforului cu numărul de masă 35, la Broodhaven Nat. Lab., cu ajutorul acceleratorului de particule van — de — Graaff. Rezultatul a fost confirmat de un alt accelerator. P-35 are un timp de înjumătățire de 48 s și se descompune, emițînd radiații beta și gamma. S-a obținut P-35 prin bombardarea unei ținte de C—18 cu ioni F—19 ; prin emisie de protoni s-a format P-35. Dovada reușitei experienței s-a făcut prin măsurarea radiației gamma la trecerea P-35 în S-35.

★

În laboratoarele R.C.A. Corp. din S.U.A. s-a obținut pentru prima oară un aliaj din două metale, care devine supraconductibil deasupra temperaturii de 20°K. Este vorba de un aliaj de niobiu-galiu. Temperatura discontinuă este de 20,3°K. Pînă acum s-a constatat supraconductibilitate la peste 20°K doar la aliaje formate din trei metale, și anume niobiu, aluminiu și germaniu.

★

În S.U.A. s-a obținut un material grafitic „Pyrostrand", care la 2 200°C este cu 10% mai dur decît la temperatura camerei. Deasupra temperaturii de 815°C raportul duritate/greutate este mai avantajos decît la aliaje speciale.
Inițial, materialul a fost elaborat pentru țevile de eșapament ale rachetelor și ale motoarelor cu duze. Se va putea utiliza, însă, și pentru șaibe de frînare și pentru prelucrarea sculelor la temperaturi înalte.

BREVET nr. 54 892

Dosar nr. 63505
Data înregistrării: 30.05.1970
Data publicării: 25.09.1972
Titular: Fabrica de Antibiotice — Iași
Autori: Dr. Titus Grigorescu
Farm. Vincențiu Bica
Ing. Marius Grigorescu
Dr. Alexandru Motogna — Timișoara

C.I.B.: A 61 k, 3/00
Cl.: 30 h 2/03
C.Z.U.: 615.779.93

Medicament destinat tratamentului tuberculozei și procedeu de preparare a acestuia

Invenția se referă la un produs medicamentos destinat tratamentului per os al tuberculozei pulmonare și renale obținut din sușa ciupercii Aspergillus G 41 și la un procedeu de preparare a acestuia.

În prezent se folosesc antibiotice specifice în tratamentul tuberculozei, ca: streptomicina, cicloserina, canamicina etc. sau substanțe de sinteză: acid *p*-amino-salicilic, hidrazida izonicotinică, tiosemicarbazona. Aceste produse prezintă dezavantajul unei toxicități ridicate, au o acțiune terapeutică limitată și generează tulpini bacteriene rezistente.

Invenția de față înlătură dezavantajele arătate, realizînd un medicament cu activitate superioară, prin aceea că supune cultivării spori ai ciupercii Aspergillus G 41 pe un mediu format din pîine integrală, timp de 11—12 zile la temperatura de max. 27°C, după care din masa fermentată se extrage antibioticul fie din mediu acid, fie din mediu de alcool etilic concentrat. Produsul obținut se condiționează sub formă de drajeuri, tablete, picături sau sirop și prezintă avantajul că nu este toxic în doze terapeutice, nu are contraindicații și nu generează fenomene alergice; este un preparat tuberculostatic de tip antibiotic cu eficacitate mărită față de antibioticele cunoscute.

Am reținut

pentru dumneavoastră

Industria chimică poloneză cunoaște o importantă dezvoltare de-a lungul acestui cincinal, valoarea producției crescînd cu peste 67% în anul 1975 în comparație cu anul 1970. Volumul investițiilor în actualul cincinal atinge 102 270 mil. zloți din care pentru construcții și montaj 46 420 mil. zloți, volum ce reprezintă o creștere de 30% pe total investiții pentru industria chimică și o creștere de 23% pentru construcții-montaj față de cincinalul anterior. O parte din investiții sînt acordate modernizării și dezvoltării instalațiilor existente, iar restul construirii unor noi platforme cu instalații moderne cu un grad de integrare avansat.

Pentru realizarea acestor sarcini, în industria chimică poloneză există 12 întreprinderi de construcții și montaj și 53 sectoare independente. Printre uzinele ce se modernizează sau își măresc capacitatea de producție și care consumă peste 50% din fondurile de investiții afectate industriei chimice în acest cincinal figurează uzina de caprolactamă de la Tarnow, uzinele de articole tehnice din cauciuc de la Sanok, Wolbrom și Piastov, uzinele de amoniac de la Tarnow și Kedzierzyn și altele.

Printre noile capacități ce urmează a fi construite în unitățile existente figurează: o instalație de fibre poliamidice de 1000 t/an și una de fire poliamidice de 3000 t/an la Gorzow, o instalație de fire poliesterice de 2 700 t/an și una de fibre poliesterice de 1 300 t/an la Torun, instalații de prelucrarea materialelor plastice sub formă de folii pentru ambalarea laptelui, folii pentru agricultură, materiale pentru ambalaje, bidoane, canistre și containere din polietilenă. Din volumul total al investițiilor afectate industriei chimice în acest cincinal, fibrelor sintetice le revin 23%, prelucrării țițeiului 18% și industriei de materiale plastice 17,6%. Pe principalele platforme industriale, investițiile acordate în acest cincinal ating următoarele valori: la Plock, 14 miliarde zloți, la Torun 6,7 miliarde, la Bydgoszcz 3 miliarde, la Gorzow 8 miliarde, la Police 2,5 miliarde și la Tarnow 3 miliarde. Pe baza realizării obiectivelor planificate producția de materiale plastice va spori în Polonia de la 230 000 t în anul 1970 la 425 000 t în anul 1975. O pondere importantă a producției va fi destinată construcțiilor.

Astfel față de 12,3 mil. m^2 pardoseli din materiale plastice realizate în 1971, în anul 1975 se vor realiza peste 25,3 mil. m^2. Tapetele și alte folii de acoperire vor spori de la 100 000 m^2 în anul 1971 la 1,7 mil. m^2 în anul 1975, iar producția de materiale izolante termice și acustice va spori de la 2 400 t în 1971 la 7 500 t în 1975. Producția de adezivi pentru construcții va spori de la 8 500 t în 1971 la 27 000 t în 1975, iar producția de conducte din materiale plastice pentru instalații sanitare va atinge în perioada 1972—1975, 5 400 km. Producția de lacuri și vopsele va spori de la 15 000 t în 1971 la 27 000 t în 1975.

Pentru producția de profile, de ferestre, de uși și de materiale pentru plafoane, pe bază de materiale plastice producția acestora va spori de la 9 000 t în anul 1970 la 30 000 t în anul 1975. Printre noile produse ce se vor fabrica pentru construcții în anul 1975 figurează următoarele:

— tapete lavabile, la un nivel de producție de 2 mil. m^2/an;
— plăci termoizolatoare buretoase 200 000 m^3/an;
— plăci de fațadă, un milion m^2/an;
— rame de ferestre 150 000 m^2/an;
— uși 50 000 m^3/an;
— conducte de scurgere 300 000 m/an;
— pardoseli de tip nou 2 mil. m^2/an;
— folii anticorosive 5 000 t/an;
— conducte de alimentare cu apă 1000 km/an;
— materiale izolatoare pe bază de poliuretan.

Pentru extinderea folosirii materialelor plastice în construcții Ministerul Industriei Chimice în colaborare cu Ministerul Construcțiilor și al Materialelor de Construcții au construit experimental două clădiri a 11 etaje în Varșovia și alte două la Katovice, în care se folosesc masiv materiale plastice. Rezultatele ce se vor obține din folosirea acestora vor permite extinderea utilizării materialelor plastice în construcții de locuințe în cincinalul 1975—1980.

Pe baza experienței acumulate pînă în prezent se întrevede că la nivelul anului 1980 consumul de materiale plastice pentru construcția de locuințe să atingă în Polonia 500 000 t/an. Noile sortimente de produse ce urmează a fi industrializate sînt în curs de definitivare pe baza cercetărilor ce se efectuează în comun de cele două ministere.

Alte ramuri ale industriei chimice poloneze ce cunosc o dezvoltare importantă în cursul acestui cincinal sînt industria petrochimică și industria de îngrășăminte.

Astfel producția de îngrășăminte cu azot care a atins 1 030 000 t N în 1970 și respectiv 1 050 000 t în 1971 va atinge 1 400 000 t în 1973, iar cea de îngrășăminte cu fosfor va spori de la 600 000 t P_2O_5 și respectiv 706 000 t la 840 000 t P_2O_5 în aceeași perioadă. Pentru anul 1975 se prevede o producție de 1,6 mil. t N și 1,05 mil. t P_2O_5 situație în care terenurile agricole poloneze vor primi 200 kg îngrășăminte anual pe hectar față de 39 kg/ha în 1960, 132 kg/ha în 1970 și 149 kg/ha în 1972.

În ceea ce privește dezvoltarea industriei petrochimice, aceasta este condiționată de dezvoltarea industriei prelucrării țițeiului. La nivelul anului 1970 capacitatea totală de prelucrare a rafinăriilor poloneze a atins 7,4 mil. t. Această capacitate a sporit la 8,5 mil. t în 1971 și prin dezvoltările prevăzute urmează să atingă 14 mil. t în 1975 și respectiv 30 mil. t în anul 1980. În cadrul acestei acțiuni rafinăria de la Plock urmează să fie mărită la 6 mil. t. De asemenea se vor construi noi rafinării la Gdansk, Blachownia și la Tarnow. Pentru dezvoltarea capacităților de prelucrare a țițeiului în Polonia în perioada 1972—1980 se vor face investiții în valoare de 36 miliarde zloți. Alte 15 miliarde zloți se vor cheltui pentru construirea unor importante rețele de conducte. Dezvoltarea capacităților de producție ale industriei de prelucrarea țițeiului va face posibilă dezvoltarea industriei petrochimice. Pe această bază se prevede ca la nivelul anului 1980 producția de materiale plastice a Poloniei să atingă un mil. t față de 222 000 t în anul 1970, iar cea de fibre sintetice să crească de la 55 700 t în 1970 la 200 000 t în anul 1980. Din cantitatea totală de țiței prelucrată peste 90% provine din import, în principal din U.R.S.S.

Clorura de vinil constituie unul din monomerii cărora se poate afirma că în ultimul an i s-au acordat cele mai multe lucrări de prognoză datorită faptului că în ultimul deceniu a cunoscut un ritm foarte susținut de creștere a producției ca urmare atît a creșterii domeniilor de aplicare, cît și datorită scăderii prețului de vînzare prin folosirea unor noi tehnologii. În S.U.A., de exemplu, în deceniul trecut producția de clorură de vinil a crescut cu un indice mediu anual de 14% atingînd în 1971 2 mil. t, iar prețul a scăzut de la 0,22 dolari/kg la 0,10 dolari/kg în aceeași perioadă. Datorită faptului că policlorura de vinil și alți copolimeri înlocuiesc materialele convenționale ca oțelul și fonta în conducte, lemnul în construcții și ambalaj, hîrtia și sticla în ambalaj, pielea în îmbrăcăminte, încălțăminte și tapițerie. se apreciază că în S.U.A. pînă în anul 1975 producția acesteia va crește cu un indice anual de 10%. Prețul în dolari 1971 se apreciază că nu va depăși în anul 1975 0,10 dolari/kg pentru monomer. În Europa unde producția de monomer

este mai mare decît în S.U.A. atingînd în 1970 circa 2,4 mil. t, previziunile optimiste prevăd o creştere cu circa 80% pînă în anul 1980. Fabricaţia monomerului a suferit schimbări radicale începînd din anul 1965. Procedeele de oxiclorurare care asigură în prezent peste 80% din producţie din S.U.A., au cîştigat teren în toate ţările şi se estimează că pînă în anul 1975, aceste procedee vor domina fabricaţia de clorură de vinil monomer atît în Europa, cît şi în S.U.A. Un procedeu mai recent de fabricare a monomerului pornind de la etan în loc de etilenă, şi anume procedeul Transcat nu s-a dovedit capabil să treacă integral pe etan abandonînd etilena de piroliză, dar chiar dacă procedeul va fi pus la punct în foarte scurt timp se apreciază că acesta nu va deţine o pondere importantă în fabricaţia monomerului pînă în anul 1975.

În ultimii ani se observă în fabricaţia acestui monomer o tendinţă foarte interesantă. Astfel, în timp ce cu ani în urmă toţi producătorii de polimer îşi fabricau singuri monomerul, în ultimul timp, datorită faptului că acesta pentru a fi economic este legat de existenţa unor pirolize mari pentru etilenă şi a unor electrolize de asemenea mari pentru clor şi acid clorhidric, o serie de producători de polimeri preferă să cumpere monomerul produs în noile instalaţii de capacităţi mari amplasate pe platforme echipate cu instalaţii de piroliză şi electroliză.

Principalele procedee utilizate în prezent la fabricarea clorurii de vinil monomer sînt următoarele:

— Prin adiţia catalitică a acidului clorhidric la acetilenă în prezenţa clorurii mercurice pe suport de cărbune. Procedeul este foarte simplu în comparaţie cu procedeele de oxiclorurare mai noi, purificarea monomerului produs nu constituie o problemă, investiţia specifică e mică şi nu sînt ape reziduale. Singurul mare dezavantaj al acestui procedeu constă în preţul de cost ridicat al acetilenei.

— Prin procedeul echilibrat pornind de la acetilenă şi etilenă.

Prin acest procedeu aplicat industrial de firmele Union Carbide şi Monsanto au loc două categorii de procese, şi anume: clorurarea etilenei cu formare de dicloretan urmată de piroliza acestuia la clorura de vinil şi acid clorhidric.

— Adiţia acidului clorhidric rezidual rezultat de la piroliza dicloretanului, la acetilenă cu formarea de clorură de vinil. Instalaţiile ce folosesc acest procedeu sînt astfel dimensionate încît întreaga cantitate de acid clorhidric ce rezultă de la primul proces să fie preluată de cel de al doilea, fapt ce duce la situaţia ca în medie din cantitatea totală de hidrocarburi necesare jumătate să fie acetilenă. Cu toate că apare atractiv, procedeul nu a fost extins în alte ţări datorită faptului că acetilena este scumpă.

— Procedeul echilibrat de oxiclorurare aplicat de o serie de firme ca Goodrich, Dow, Stauffer şi PP 6 — şi în care clorurarea etilenei se face atît cu clor, cît şi cu acid clorhidric în amestec cu aerul, cu formare de dicloretan care este supus pirolizei pentru obţinerea de clorură de vinil şi acid clorhidric. Acesta din urmă după ce este separat de monomer este recirculat în amestec cu clor proaspăt în instalaţia de oxiclorurare pentru clorurarea etilenei la dicloretan.

— Procedeul Transcat prin care etanul în amestec cu clorul, aerul şi un exces de acid clorhidric este trecut printr-o baie de săruri topite la temperaturi ridicate cu formare de clorură de vinil, clor şi vapori de apă. Randamentul obţinut pe scară-pilot este de 95% în clorură de vinil faţă de clor şi de 80% faţă de etan. Deşi procedeul nu a fost extins pe scară industrială folosirea etanului în locul etilenei apare deosebit de atractivă.

Procesul de oxiclorurare care este în prezent cel mai răspîndit s-a concretizat fizic prin mai multe procedee, şi anume:

— procedeul Goodrich—Badger care a fost industrializat pentru prima dată în 1965 pe o instalaţie de 180 000 t/an şi care este aplicat în prezent în S.U.A. în opt instalaţii însumînd 1 800 000 t/an. Procedeul asigură randamente minime de 90% în clorură de vinil faţă de ambele materii prime ducînd şi la obţinerea unor produse secundare constînd din hidrocarburi clorurate C_1 şi C_2 — ce pot constitui materii prime pentru fabricarea de solvenţi cloruraţi, — tetraclorură de carbon şi percloretilenă. În prima fază a acestui procedeu au loc formarea dicloretanului prin adaosul clorului la etilenă. Reacţia aceasta este practic stoichiometrică folosind un uşor exces de clor. Reacţia decurge în fază lichidă în prezenţa unui catalizator dizolvat, în condiţii blînde controlate. Dicloretanul rezultat este purificat pentru separarea fracţiilor uşoare şi grele, şi apoi supus pirolizei pentru formarea monomerului şi a acidului clorhidric. În condiţii de cost optimizate gradul de conversie al dicloretanului la piroliză este de 50—60%. Produsele rezultate prin piroliză sînt răcite brusc prin amestec direct cu fluorul de dicloretan ce se trimite la piroliză. Apoi are loc separarea acidului clorhidric gaz, a clorurii de vinil şi a dicloretanului nereacţionat, care după purificare este recirculat la piroliză. Acidul clorhidric rezultat de la piroliză se amestecă cu etilena şi un curent de aer, iar amestecul rezultat este introdus într-un reactor cu catalizator în pat fluidizat cu formare de dicloretan şi vapori de apă. Gazele rezultate sînt răcite pentru separarea dicloretanului. Reacţia de oxiclorurare fiind puternic exotermă reactorul este răcit cu generare de aburi prin următoarele procedee:

— Procedeul Toyo-Soda, care se deosebeşte de procedeul Goodrich prin faptul că reactorul de oxiclorurare are catalizatorul în strat fix şi foloseşte ulei de răcire pentru prelucrarea căldurii, cu generator exterior de abur, este folosit în Japonia în cîteva instalaţii;

— procedeul Stauffer, asemănător primelor două cu unele modificări în circuitele de gaze, este aplicat în prezent în 17 instalaţii însumînd 1,5 milioane tone monomer anual;

— procedeul Dow — pentru care nu sînt date publicate şi care este folosit numai în instalaţiile companiei;

— procedeul Union-Carbide-Lummus care a fost folosit în Brazilia şi care de fapt este un procedeu echilibrat pe acetilenă-propilenă;

— procedeul Pechiney—Saint Gobain pe baza căruia s-a construit la Saint Auban în Franţa o instalaţie ce produce clorură de vinil şi solvenţi cloruraţi cu o capacitate de producţie de 120 000 t/an clorură de vinil;

— procedeul Dianor care poate fi folosit în ţări în curs de dezvoltare care nu dispun de instalaţii de piroliză. Procedeul foloseşte ca materie primă o etilenă brută cu 60% etilenă, cu formare de dicloretan, care este supus pirolizei. Acidul clorhidric rezultat nu este valorificat în instalaţii, ci disponibil altor întrebuinţări.

Problema materiilor prime pentru fabricarea clorurii de vinil prezintă aspecte deosebite în Europa faţă de S.U.A. În S.U.A. etilena este încă în proporţie de 80% asigurată prin piroliza etanului şi propanului, urmînd ca fracţiunile lichide să ocupe în perspectivă o pondere mai mare datorită epuizării resurselor de hidrocarburi gazoase în timp ce în Europa etilena este practic integral obţinută pe seama pirolizei fracţiilor lichide.

În ceea ce priveşte clorul, acesta fiind mare consumator de energie electrică, dezvoltarea producţiei lui este condiţionată în mai mare măsură de regiunile în care costul energiei este mic, decît de existenţa unor zăcăminte de sare. Estimările privind consumul de clorură de polivinil pe kg pe cap de locuitor pe perioada 1970—1975 în principalele ţări capitaliste sînt următoarele:

Ţara	1970	1975
Anglia	5,5	9
S.U.A.	6,8	10,5
Japonia	11,5	15,4
R. F. a Germaniei	16	26

În ceea ce priveşte repartiţia consumului de clorură de polivinil pe principalii consumatori, evoluţia acestora exprimată în procente din consumul total pe perioada 1965—1975 se prezintă după cum urmează:

	1965, %	1975, %
în construcţii	5	10
la pardoseli	16	9
obiecte casnice	17	9
ambalaje	4	11
conducte	5	14
discuri	5	3
izolaţii electrice	12	10
transporturi	9	6
alte utilizări	27	25
Total	100	100

Din examinarea acestor previziuni rezultă că clorura de vinil va servi în principal în construcţii, instalaţii şi ca material electroizolant. Domeniul în care va cunoaşte cea mai rapidă extindere îl constituie ramele de ferestre care vor înlocui pe cele din lemn sau aluminiu. În ceea ce priveşte

ambalajele, extinderea utilizării clorurii de polivinil este frînată de restricţiile impuse de conservarea mediului înconjurător întrucît la incinerarea acestora se degajă acid clorhidric. Se pare că măsuri restrictive severe care să ducă la restrîngeri importante în utilizarea acestui polimer la ambalaje vor apare abia după 1975.

În S.U.A. s-a modificat în ultimul timp codul de construcţie permiţîndu-se utilizarea de conducte din materiale plastice pentru canalizări în locul fontei, fapt ce va accelera utilizarea clorurii de polivinil la conducte şi fitinguri. De menţionat că în această aplicare, clorura de polivinil este concurată de răşinile acrilonitril-butadien-stirenice (ABS) şi de cele stiren acrilonitrilice (SAN). În tapiţeria automobilelor clorura de polivinil nu are concurenţi importanţi, consumul pentru acest sector prevăzîndu-se a creşte continuu. În S.U.A. repartiţia procedeelor de polimerizare în perioada 1966—1970 a variat după cum urmează. Producţia de polimeri în suspensie a căror pondere ocupa 57% în 1966 a ocupat 72% în 1970. Ponderea copolimerilor a scăzut în aceeaşi perioadă de la 30% la 16%, iar ponderea produselor obţinute prin polimerizare în emulsie a scăzut de la 13 la 12%.

Actualul preţ de vînzare al clorurii de vinil monomer pe piaţa nord-americană este lipsit de rezerve şi orice modificare în plus la preţul materiilor prime, la costul investiţiilor sau la cel al energiei duce la o creştere a preţului de cost ce nu mai poate fi acoperită din beneficiu. Economiştii americani au calculat influenţa acestor factori asupra preţului monomerului. În acest sens, dacă preţul clorului creşte cu 5 dolari pe tonă, preţul de cost al monomerului creşte cu 32 dolari pe tonă, iar dacă preţul etilenei creşte cu 5,5 dolari pe tonă, preţul de cost al monomerului creşte cu 26 dolari pe tonă. În condiţii similare dacă costul energiei sau al manoperei creşte cu cîte 10% fiecare, preţul de cost al monomerului creşte cu 4,4 dolari pe tonă, iar dacă costul investiţiei creşte cu 10%, costul monomerului se măreşte cu 1,54 dolari/tona. Toate aceste influenţe duc la necesitatea ca instalaţiile de monomer să funcţioneze continuu, la plină capacitate, fără întreruperi sau avarii.

Procedeul Transcat în care se pun speranţe prezintă pentru moment numai posibilitatea unei reduceri potenţiale a preţului de cost cu circa 22 dolari pe tonă şi este încă neindustrializat.

Oricum, în perspectivă, fără a minimaliza deloc importanţa clorurii de polivinil în construcţii, tapiţerie, instalaţii şi ca material electroizolant, se apreciază că indicii de creştere ai producţiei anuale vor tinde să scadă în comparaţie cu cei atinşi în deceniul trecut.

Prima instalaţie de acid sulfuric poloneză livrată la cheie în R. F. Germania a fost pusă în funcţiune în cea de-a doua jumătate a anului trecut, la Duisburg. Firma Polimex, care a livrat această instalaţie, a exportat pînă în prezent 32 de instalaţii de acid sulfuric în Uniunea Sovietică, în R. D. Germană, Cehoslovacia şi Ungaria, folosind ca materie primă sulful, pirita, gipsul sau gazele reziduale provenite din arderea sulfurilor metalelor neferoase. Instalaţia de la Duisburg, inaugurată în luna octombrie 1972, aplică metode de dublă absorbţie şi foloseşte ca materie primă sulful lichid livrat tot de Polonia, pe baza unui acord de lungă durată. Instalaţia, recent pusă în funcţiune, este amplasată pe un teren pe care în anul 1824 a fost pusă în funcţiune o instalaţie de acid sulfuric pe pirite, care a funcţionat, modernizată, pînă în anul 1970, cînd a fost demolată. Vechea instalaţie producea prin metoda camerelor de plumb 275 000 t/an acid sulfuric de 78%. Principala cauză care a generat demolarea vechii instalaţii a fost poluarea mediului înconjurător, întrucît debita în atmosferă 54 kg/h trioxid de sulf şi 80 kg/h bioxid de sulf, precum şi cantităţi importante de oxizi de azot. Atmosfera din oraşul Duisburg devenise nerespirabilă. Noua instalaţie livrată de firma poloneză Polimex emite numai 6 kg/h trioxid de sulf şi 34 kg/h bioxid de sulf. Reducerea emisiunilor de bioxid de sulf cu 67%, în comparaţie cu vechea instalaţie, va permite creşterea capacităţii de producţie cu peste 30%, exprimat în acid sulfuric 100%. Noua instalaţie este echipată cu un coş de evacuare a gazelor reziduale de 80 m înălţime, prin care se elimină gazele la înălţime, concentraţiile în bioxid şi trioxid de sulf din acestea nedepăşind 0,01%. Instalaţia asigură un grad de conversie de 99,77% şi un randament de absorbţie de 99,95 chiar din primele luni de funcţionare. Recuperatorul de căldură folosit în această instalaţie asigură nu numai energia necesară funcţionării întregii instalaţii, ci generează şi 48 t abur/oră, la temperatura de 400°C şi la presiunea de 40 at. Acest abur acţionează un turbogenerator, care produce 6,6 megawaţi. Proiectarea instalaţiei s-a efectuat de către grupul ZUP, de la Nysa şi de la Gliwice, iar utilajele au fost construite de către Uzinele constructoare de utilaje şi maşini din Polonia. Instalaţia a fost contractată în aprilie 1971 şi pusă în funcţiune în luna august 1972. Această instalaţie constituie primul caz cînd o firmă poloneză a livrat în R. F. Germania o instalaţie proiectată, executată, montată şi pusă în funcţiune. Materia primă necesară — 100 000 t/an sulf lichid — este livrată de firma poloneză Ciech-Siarkopol la Gdansk, de unde este transportată cu ajutorul unor nave special amenajate la Roterdam. Aici este transvazată în rezervoare intermediare, de unde se încarcă în alte vase special amenajate, care transportă sulful topit pe Rin pînă la Duisburg. In timpul transportului, sulful este menţinut la temperaturi de 132—140°C cu ajutorul unui boiler ce foloseşte drept combustibil păcura şi debitează 200 000 kcal/h. Transvazarea se face cu ajutorul unor pompe speciale, cu un debit de 250 t/h. Rezervoarele de sulf lichid sînt izolate cu un strat de izolaţie de 15 cm. O parte din producţia de acid sulfuric a acestei instalaţii este destinată exportului. În acest scop, consorţiul ce deţine această instalaţie a achiziţionat un vas destinat numai transportului de acid sulfuric pe mare. La Roterdam în vecinătatea rezervoarelor de sulf topit destinate alimentării uzinei s-au amenajat şi rezervoare de acid sulfuric destinate depozitării acestuia pînă la încărcarea pe vas. Măsurile de protecţie şi de securitate luate la transportul şi depozitarea acidului sulfuric permit o siguranţă totală a vehiculării acestui produs. De asemenea, livrarea acidului sulfuric se face şi cu ajutorul autocisternelor şi al cisternelor pe calea ferată.

Prognoza în industria de medicamente constituie una dintre cele mai complexe şi poate dintre cele mai interesante prognoze, datorită numărului mare de factori ce trebuie luaţi în considerare la elaborarea unei astfel de lucrări. În afara unor date concrete cu privire la morbiditate şi la măsurile ce trebuie luate pentru a reduce cauzele actuale ale maladiilor mari răspîndite şi a găsi remediile cele mai adecvate pentru combaterea lor, studiile de prognoză din industria de medicamente trebuie să ţină seamă şi de maladiile ce vor apărea în societatea de mîine.

Un fenomen general prin care trece întreaga lume contemporană este cel al urbanizării. Chiar dacă acest proces decurge în condiţii foarte bune, el modifică modul de viaţă al omului. El suferă, în primul rînd, o transformare în ceea ce priveşte mărimea deplasărilor şi durata acestora. În afara deplasărilor zilnice de la domiciliu la locul de muncă şi care, chiar dacă se fac cu mijloace de transport comode, reprezintă zeci sau chiar sute de kilometri şi ore, apar deplasările de sfîrşit de săptămînă spre locurile de agrement, călătoriile din timpul concediului şi, în sfîrşit, deplasările legate de necesităţile serviciului.

Pe măsura migraţiei de la sat la oraş, populaţia deplasată se integrează în industrie, sporind productivitatea muncii, nivelul venitului naţional pe cap de locuitor, consumul de bunuri materiale şi, implicit, producţia de efluenţi care, sub o formă sau alta, contribuie la modificarea condiţiilor ecologice. Paralel cu aceste fenomene, însă, gradul de confort, alimentaţia, igiena, activitatea culturală, ştiinţifică şi sportivă se îmbunătăţesc continuu. Toate aceste modificări în viaţa oamenilor creează stressuri la care aceştia răspund fizic, psihic şi biologic printr-o adaptare. Cercurile medicale vorbesc în acest sens de o patologie a adaptării cu caracter de masă, la care, cu cît stressurile vor fi mai intense, cu atît există riscul atingerii unui nivel de saturare a omului în ceea ce priveşte facultatea acestuia de adaptare. Dacă intensitatea şi volumul stressurilor depăşesc acest nivel, apar reacţii morbide, ce trebuie avute în vedere în prognoza pe termen lung a industriei de medicamente.

Iată cîteva exemple de posibilităţi de apariţie a unor fenomene morbide.

— Deşi timpul de lucru în viitor va fi mai redus decît cel actual, omul va consuma mai mult timp cu daplasările, iar ritmul şi intensitatea lucrului vor spori considerabil.

În afara acestora, trebuie prevăzută o creştere a maladiilor virotice, ca efect al scăderii celor microbiene, datorită antibioticelor.

Ca urmare a creşterii gradului de confort şi igienă, a îmbunătăţirii stării de sănătate a oamenilor şi a condiţiilor de alimentaţie, vîrsta medie va spori, oamenii solicitînd pentru vîrste care astăzi par înaintate medicamente care să le asigure o perfectă stare fizică, psihică şi intelectuală.
În această situaţie, industria de medicamente trebuie să se adapteze de pe acum la eventualele fenomene ce pot apărea în cadrul patologiei adaptării, pentru ca peste zece-cinsprezece ani să poată face faţă cu succes noilor nevoi ale omenirii. Majoritatea experţilor în sănătatea publică şi în determinarea condiţiilor pentru îmbunătăţirea acesteia apreciază că, încă în actualul deceniu, pe plan mondial, se vor lua măsuri energice, menite să asigure protecţia generală a omului. În acest sens, se prevăd măsuri din ce în ce mai energice pentru prevenirea poluării mediului înconjurător, pentru asigurarea unei nutriţii raţionale, pentru lichidarea toxicomaniei, pentru extinderea şi îmbunătăţirea stării de igienă, precum şi pentru evitarea apariţiei unor epidemii prin extinderea simţitoare a vaccinoterapiei. În acest sens, sînt de semnalat progrese importante în obţinerea vaccinurilor antigripale şi se apreciază că în cîţiva ani omenirea va dispune şi de vaccinul antirujeolic şi antirubeolic.
Activitatea medicală va fi axată în mare măsură pe depistarea precoce a unor maladii cardiovasculare şi neoplazice, respectiv a acelora care ocupă în prezent primele locuri şi, totodată, ponderea cea mai mare în cauzele morţii. În activitatea de cercetare din domeniul medicamentelor, se va continua cu şi mai mare insistenţă pentru îmbunătăţirea arsenalului terapeutic actual care, deşi într-o serie de domenii a dat rezultate spectaculoase, nu se poate afirma că nu este susceptibil de a fi îmbunătăţit. În general, se poate spune că medicamentele actuale au încă multe efecte secundare, că între doza administrată şi cea toxică există diferenţe prea mici, că multe din ele dau fenomene de obişnuinţă şi că la cele mai multe, mecanismul de acţiune nu este încă pe deplin cunoscut.
Este probabil ca volumul cel mai mare al cercetărilor să fie axat pe obţinerea de medicamente anticanceroase şi a celor care acţionează asupra sistemului nervos central. Se pun mari speranţe în găsirea unor noi medicamente cu acţiune psihotropă ca neuroleptice, tranchilizanţii, antidepresori şi psihostimulanţi, de care probabil omul de mîine va avea nevoie, pentru a-şi reveni mai uşor la acţiunea stressurilor, respectiv pentru a-şi mări capacitatea de adaptare. O altă clasă de medicamente de la care se aşteaptă şi se cer progrese însemnate este cea a hipnoticelor. Este cunoscut faptul că majoritatea hipnoticelor din actualul arsenal terapeutic au efecte secundare sensibile şi produc fenomenul de obişnuinţă. De la noile hipnotice se aşteaptă instaurarea rapidă a somnului, provocarea unui somn calm şi reparator, o stare perfect lucidă la trezire şi lipsa de toxicitate la administrarea îndelungată.
Datorită faptului că progresele clinice prevăd un important progres în chirurgie şi în traumatologie, prin extinderea metodelor de transplant, industria de medicamente trebuie să realizeze anestezice totale, lipsite de efecte secundare. Pentru cea de-a treia vîrstă a omului, aşa cum o denumesc numeroase cercuri medicale, respectiv pentru perioada de după 60 de ani, oamenii aşteaptă din partea industriei de medicamente analgezice şi medicamente antireumatismale, antiinflamatoare, superioare celor actuale. Nu trebuie trecute cu vederea nici următoarele clase de medicamente la care arsenalul actual lasă încă mult de dorit:
— Medicamente antiinfecţioase şi, îndeosebi, antivirotice, la care, arsenalul actual este deosebit de redus, medicamente antifungice şi medicamente antibiotice. În acest domeniu lupta dintre cercetători şi microorganisme va fi continuată, datorită adaptabilităţii biologice inerente a microorganismelor la noile produse, pe măsura apariţiei acestora, aşa încît, în mod continuu, vor trebui realizate şi testate noi produse din ce în ce mai active, care, în final, vor lichida răspîndirea actuală a unor boli infecţioase.
— Medicamente ale aparatului respirator, ca: antiasmatice mucolitice, antitusive, care trebuie să fie mai active la doze din ce în ce mai mici şi administrate la intervale cît mai mari:
— în medicaţia pentru tubul digestiv, se prevede că se vor realiza progrese prin obţinerea unor medicamente antiinflamatorii, care, prin asociere la actualele pansamente, vor contribui la o ameliorare mai radicală, într-o perioadă de timp mai scurtă a acestor maladii, care apar în multe cazuri pe fond nervos şi care amplifică, prin crizele dureroase pe care le produc, stările de nervozitate deja existente;
— în medicaţia pentru sistemul cardiovascular sînt necesare noi medicamente antiaritmice, noi diuretice, noi vasodilatatoare şi noi hipotensoare.
— În sfîrşit, o ultimă clasă de medicamente, dar nu ultima ca importanţă, ci ca apariţie, este cea a enzimelor şi a produselor imunologice, în cadrul căreia progresele biochimiei moleculare se vor răsfrînge în mod pozitiv, creînd în final produse ce vor îmbunătăţi actualele capacităţi fizice şi intelectuale ale omului.
Este de remarcat faptul că activitatea de cercetare în domeniul industriei de medicamente devine din ce în ce mai complexă, mai laborioasă şi mai costisitoare. Exigenţele impuse noilor medicamente, pînă la obţinerea autorizaţiei de punere pe piaţă a acestora, au crescut în ultimii ani în majoritatea ţărilor dezvoltate, ca urmare a unor medicamente care au provocat urmări grave, cum este, de exemplu, efectul teratogen al thalidomiadei (contergan) şi altele.
Testele farmacodinamice din ce în ce mai complexe, studiul influenţei noilor produse asupra organismelor la o întrebuinţare îndelungată, efectele secundare nedorite, toleranţa la noile produse a unor bolnavi ce au în paralel mai multe afecţiuni fac ca durata de cercetare a noilor produse să crească continuu, fapt ce duce la o reducere pe ansamblu a numărului de produse noi lansate anual. Din punctul acesta de vedere, rezultatele activităţii de cercetare în industria medicamentelor în S.U.A., exprimate prin numărul de medicamente noi lansate anual pe piaţă, sînt deosebit de concludente faţă de 63 de medicamente lansate în anul 1959, în anul 1961 au putut fi lansate numai 39 de medicamente, iar în anul 1968 au putut fi lansate numai 11 medicamente, deşi în valoare absolută volumul total al cercetărilor a crescut continuu în această perioadă.

★ ★ ★

În Uniunea Sovietică, la combinatul petrochimic de la Kirischi (la 120 km de Leningrad) se va construi o instalaţie de para — şi orto — xilol cu o capacitate de 60 000 t/an. Instalaţia, care va intra în funcţiune în 1976, va fi livrată de firma japoneză Kanematsu — Gosho. Valoarea totală a contractului se ridică la 15 mil. dolari.

★

În Uniunea Sovietică se vor construi două instalaţii de hidroxilamină cu o capacitate de cîte 40 000 t/an. Instalaţiile vor fi livrate de către BASF, valoarea contractului ridicîndu-se la 100 mil. mărci vest-germane. De asemenea, a fost contractată o altă instalaţie de hidroxilamină.
Hidroxilamina se foloseşte în producţia caprolactamei, care, la rîndul ei, serveşte la obţinerea fibrelor nylon — 6.

★

În Belgia Societatea Levis a dat în exploatare la sfîrşitul anului 1972, o nouă hală de fabricare a coloranţilor. Este vorba de o construcţie modulară de 3000 m^3 reprezentînd o investiţie globală de 50 mil. franci belgieni.
Datorită înaltului grad de automatizare, linia propriu-zisă de fabricaţie şi condiţionare de 20—40 t/zi este condusă de trei oameni. Cu titlu comparativ, o producţie de acest ordin necesită în mod normal treizeci de muncitori.

★

În Franţa, în cadrul complexului de la Toulouse, Societatea Azote et Produits Chimiques construieşte o fabrică de melamină cu o capacitate anuală de 12 000 t. Bazată pe procedeul B.A.S.F. de cataliză la presiune joasă, instalaţia urmează să producă la scară comercială în 1974.

★

Societatea E.N.I. a planificat realizarea, în cadrul combinatului de la Gela — Sicilia, a unei instalaţii de acrilonitrili, care va aplica procedeul nipon Sohio şi va utiliza noul catalizator 41 recent descoperit de Standard Oil. Co.
Folosirea catalizatorului

amintit, în locul celui vechi pe bază de uraniu, duce la creşterea producţiei şi reducerea cantităţii de sulfat de amoniu subprodus.
Instalaţia cu o capacitate anuală de 80 000 t va intra în funcţiune în 1974.

★

În Spania, la Malaga, se construieşte o fabrică de uree cu o capacitate anuală de 100 000 t, care va funcţiona după procedeul Stamicarbon.
Darea în funcţiune va avea loc în sept. 1974.

★

Societatea Farmers Chemical Association, a închis temporar combinatul de îngrăşăminte complexe de la Tunis, Carolina de Nord, pînă la rezolvarea problemei apelor reziduale care au poluat peste limita admisă rîul Chowan.

★

În Republica Democrată Germană la Schwarzheide, au intrat în probe tehnologice instalaţiile de metil diizocianat (MDI) cu o capacitate anuală de 8 000 t şi cea de toluen di-izocianat (TDI) de 22 500 t/an.
Prima s-a realizat în colaborare cu firma Speichim şi aplică procedeul Tolochimie, iar cealaltă cu Litwin — Franţa şi lucrează după metoda Upjohn.

★

Pentru a reduce la minimum poluarea produsă de fabricile de îngrăşăminte, Societatea Mississippi Chemical investeşte în anul 1973 pentru echipament, numai pentru fabrica de la Yazoo City, Miss., circa 815 000 dolari.
Aceştia vor fi împărţiţi pentru două sisteme ce urmează a fi aplicate: unul la fabrica de acid azotic pentru a reduce emisia de oxizi de azot şi constă dintr-un nou turn de absorbţie şi echipament pentru purificarea „cozii de vulpe", ce va costa 530 000 dolari, iar cel de-al doilea sistem se va utiliza la fabrica de azotat de amoniu — care are o capacitate de peste 1000 t/zi. Acesta a fost pus la punct după cercetări ce au durat peste 8 ani şi a fost verificat la scară-pilot şi industrială. Ambele sisteme privind controlul poluării aerului urmează să fie date în exploatare în ultimul trimestru al acestui an.

★

În Anglia la Billingham, Societatea ICI a dat în funcţiune în august 1972, una din cele mai mari fabrici de metanol din Europa cu o capacitate de 310 000 t/an.
Aceasta realizează capacitatea de 105% faţă de cea proiectată şi aplică ultima variantă a procedeului ICI de presiune joasă care lucrează la presiunea optimă de 100 ata. în loc de 50 ata. Ca materie primă se utilizează gazul natural din Marea Nordului.

★

În Anglia la Littleborough Lancashire, Societatea Badger a terminat cu şase săptămîni mai devreme construcţia unei instalaţii de acizi graşi cu o capacitate zilnică de 72 t fiind cea de a doua de acest fel realizată în cadrul aceleaşi unităţi. Ambele instalaţii aplică procedeul continuu de hidroliză a grăsimilor cu vapori de presiune mare, pus la punct de Badger.

★

Societatea Nippon Soda a pus la punct şi dezvoltat un procedeu propriu de fabricare a bis-β-hidroxietil tereftalatului (bis HET). Aceasta a transferat şi modificat instalaţia pilot de 1 t/zi de la Takaoka la Chiba — Japonia şi a dat în exploatare comercială o fabrică de 50 t/lună, fiind prima de acest fel care fabrică bis-β-hidroxietil-tereftalat.
Produsul se foloseşte la firele electrice, poliesteri nesaturaţi, alchide şi răşini metanice, conferindu-le rezistenţă la temperatură şi soliditate.

★

Ungaria îşi dublează investiţiile în industria chimică în perioada 1970—75, ajungînd la 40 000 mil. forinţi, ceea ce reprezintă 20% din totalul investiţiilor. Acestea sînt repartizate astfel: Investiţiile din sectorul chimic:

	%	
	1970	1975
Îngrăşăminte	10,8	10,8
Mase plastice	4,7	5,0
Prelucrare mase plastice	6,6	7,1
Fibre sintetice	1,9	2,9
Intermediari organici	4,2	5,7
Intermediari anorganici	4,9	4,1
Produse chimice speciale	12,9	14,6
Produse farmaceutice	17,4	16,1
Cauciuc sintetic	7,6	8,2
Prelucrare ţiţei	17,2	15,5
Diverse	11,8	10,0
Total:	100,0	100,0

Industria de fibre sintetice se dezvoltă relativ încet. În 1975 se vor produce 22 000 t ceea ce reprezintă 20 mil. dolari, din care 9000 t fibre pe bază de vîscoză, iar restul fibre poliamidice şi acrilice.
În ceea ce priveşte olefinele, în baza unui acord încheiat Ungaria va livra Uniunii Sovietice etilenă şi propilenă şi va primi în schimb polietilenă de înaltă şi joasă presiune, stiren, polistiren, acrilonitril, etilenglicol. La sfîrşitul anului 1987 Ungaria va putea să-şi prelucreze întreaga cantitate de etilenă şi propilenă.
În ceea ce priveşte cauciucul sintetic, în 1974—75, va intra în funcţiune o fabrică de 30—40 000 t/an, echipată cu utilaje în întregime importate din Uniunea Sovietică. La sfîrşitul cincinalului în curs, se prevede o producţie totală de cauciuc de 66 000 t/an.

★

Aşa cum s-a prevăzut, în Belgia — la Antwerpen — a intrat în funcţiune instalaţia de toluendiisocianat (capacitatea 30 000 t/an TDI) şi metilendiisocianat (24000 t/an MDI). Instalaţia, a cărei capacitate va fi mărită treptat pînă la 60 000 t/an atît TDI, cît şi MDI, a costat pînă acum 2,1 miliarde franci belgieni (150 mil. mărci vestgermane). În prezent, această instalaţie este una din cele mai mari instalaţii de acest gen din lume.

★

Societatea niponă „Toray Industries Inc." va produce pentru prima oară în lume — ciclohexenă pe scară mare. S-a început construcţia unei instalaţii cu o capacitate de 5 000 t/an la Nagoya. Instalaţia va lucra pe baza unui procedeu propriu, folosind ca materie primă ciclohexanul, care se utilizează în cantităţi mari la fabricarea caprolactamei. Studiul pieţei a demonstrat creşterea consumului de ciclohexenă atît în Japonia cît şi în toată lumea. Ciclohexena se utilizează ca solvent pentru lacuri şi vopselele cît şi ca materie primă pentru diverse produse organice.
Instalaţia va intra în funcţiune în aprilie 1973.

★

Firma americană Merck Co — va construi în sudul Irlandei o fabrică de medicamente, care îşi va vinde produsele pe piaţa europeană. Investiţiile se cifrează la 100 mil. dolari şi vor fi angajate 450 forţe de muncă.
O serie de alte 5 firme farmaceutice americane, au manifestat interes de a construi fabrici de medicamente în Irlanda.

★

În Zair, în cursul anului 1972, au fost puse în funcţiune primele două fabrici de detergenţi. Este vorba de o fabrică cu capacitatea de 12 000 t/an (în două schimburi) şi una cu 7 500 t/an (în trei schimburi). Se prevede construcţia a încă unei fabrici de către Marsavco.

★

Firma Andersen din Republica Federală Germania, produce un nou colorant tip latex sub denumirea „fahn damast"; noul produs este stabil faţă de apă şi poate fi aplicat prin stropire fără aer (airless). Primul strat de colorant poate fi diluat cu apă în funcţie de capacitatea de absorbţie a materialului pe care se aplică, stratul superior însă nu trebuie diluat.
Un alt colorant „fahn maximal" tip latex, dezvoltat la aceeaşi firmă, leagă varul şi are acţiune inhibitoare pentru rugină. Pe de altă parte, are o mare putere de acoperire, fiind necesar doar un singur strat de vopsea. Se usucă foarte repede şi fără pete, chiar şi pe metal neizolat. Colorantul poate fi utilizat pentru interior—inclusiv tapet.

★

Prima uzină nucleară din Jugoslavia, care se va construi la Krsko, va funcţiona cu materie primă, uraniu, din depozitul de la Zirovski Vole, Slovenia, care va trebui amenajat în vederea exploatării. Depozitul de

la Zirovski Vole are rezerve de uraniu, care garantează pentru 15 ani o producție anuală de 30 000 t minereu uranifer, din care se obțin 294 t concentrat de uraniu pe an cu 75% U_3O_8. Prelucrarea în continuare a concentratului se va face în străinătate. Pentru aprovizionarea uzinei nucleare sînt suficiente 120 t/an concentrat. Se presupune că investiția pentru construcția uzinei și pentru obținerea concentratului se va ridica la 163 mil. dinari noi.

★

În Austria, la Leoben, Steyermark a început construcția unei fabrici care va produce anual 24 000 t formalină soluție 50%. Instalația va lucra după procedeul suedez, Perstorp A B. Produsul finit va fi utilizat la tratarea lemnului.

★

În Anglia, la Salt End Hull a intrat în funcțiune fabrica de anhidridă ftalică de 70 000 t/an și cea de plastifianți de tip ftalați de 25 000 t/an.
Investițiile s-au ridicat la 9 mil. lire și s-au realizat de către C.J.B.
Instalația de anhidridă ftalică cu cele 4 reactoare de sole a fost proiectată de Lurgi și lucrează după procedeul Heydon. Ca materie primă se utilizează orto-xilen. Ingineria fabricii de plastifianți aparține firmei B. P. Chemicals. Anhidrida ftalică — materie primă, este pompată direct sub formă de topitură, de la instalația de fabricație.

★

Polonia a planificat construcția, în cadrul combinatului de îngrășăminte complexe de la Police, a unei fabrici de acid sulfuric utilizînd ca materie primă fosfogipsul deșeu de la fabrica de acid fosforic. Aici sînt deja în funcțiune două instalații de acid fosforic care produc 110 000 t/an P_2O_5, cea de a doua intrînd în producție la începutul anului 1972.

În prezent, gipsul deșeu este depozitat. Construcția fabricii de acid sulfuric, care va produce și ciment, se apreciază că va începe în scurt timp.

★

În Statele Unite, la Tulsa, Societatea Universal Oil Products, a început construcția unei instalații pentru producerea catalizatorilor, care va costa multe milioane de dolari. Catalizatorii vor fi utilizați pentru controlul emisiei gazelor de eșapament al vehiculelor.
Intrarea în funcțiune va avea loc în martie 1974, astfel că în 1975 vor apare primele motoare echipate cu asemenea sisteme de control al gazelor de ardere.

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR SECȚIA DE CHIMIE

CONSILIUL JUDEȚEAN AL SINDICATELOR PRAHOVA

COMISIA DE PRELUCRARE A ȚIȚEIULUI ȘI PETROCHIMIEI

COMISIA DE CHIMIE ANALITICĂ

COMISIA INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

Informează:

La data de 14 septembrie 1973, orele 9, în casa de Cultură a Sindicatelor din Ploiești va avea loc o Sesiune de comunicări și referate privind METODE MODERNE DE ANALIZĂ FOLOSITE ÎN PRELUCRAREA ȚIȚEIULUI ȘI PETROCHIMIE

Sînt invitați să participe la această sesiune pentru a comunica din experiența lor în domeniul metodelor moderne de analiză și a lua parte la discuții în legătură cu subiectele prezentate, specialiștii care au preocupări în aceste domenii.

Cererile de participare se vor trimite pe adresa I.C.P.R.—Ploiești, str. Diligenței nr. 18 pentru Secția de Analize, împreună cu titlul lucrărilor precum și un scurt rezumat. Menționăm că pentru expunerea unei lucrări cu caracter original sînt rezervate 10 minute.

COMITETUL DE ORGANIZARE

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ. CATALIZĂ

Termochimia N-nitrozoaminelor. S-au determinat experimental căldurile de combustie şi sublimare a bis-(2,2,2-trinitroetil)-N-nitrozoamină, bis-(2,2-dinitropropil)-N-nitrozoamină şi N,N-diizobutil-N-nitrozoamină, precum şi a bazelor corespunzătoare: bis-(2,2,2-trinitroetil)amină, bis-(2,2-dinitropropil)-amină şi diizobutilamină.

Pe baza datelor obţinute au fost calculate energiile de legătură N-N din N-nitrozoamine şi comparate cu energiile de legătură N-N din N-nitroaminele corespunzătoare.

S-a stabilit că această energie de legătură, în cazul N-nitrozoaminelor, este cuprinsă între 40 şi 55 kcal, funcţie de electronegativitatea substituentului de la gruparea aminică. Au fost determinate experimentul caracteristicele termochimice ale bis-(2,2-dinitropropil)-N-nitroaminei şi căldura de sublimare a bis-(2,2,2-trinitroetil)-N-nitroaminei.

Pepekin, V. I., Gafurov, R. G., Lebedev, I. A., Eremenko, L. T. Sogomonian, E. M., şi Apin A. I., Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Him., nr. 2, febr. 1973, p. 318–322.

Solubilitatea azotului şi hidrogenului în dizolvanţi organici. Pentru a putea purifica amestecurile gazoase de componente acide sînt necesare date despre solubilitatea la presiune a azotului, hidrogenului, argonului şi metanului în dizolvanţi organici.

S-a studiat solubilitatea azotului şi hidrogenului în carbonat de propilenă, N-metil-pirolidină, 5-metil-N-metil-pirolidonă, triacetină, tributil-fosfat şi esterul dimetilic al acidului glutaric. Experimentările s-au efectuat într-o autoclavă de 130 atm şi 10—70°C.

Pentru căldurile de dizolvare calculate ale azotului şi hidrogenului în carbonat de propenă, N-metil-pirolidonă, 5-metil-N-metil-pirolidonă şi triacetină au fost găsite valorile de 1100, respectiv 1300 cal/mol.

Şahova, S. F., Zubcenko, I. P., şi Kaplan, L. K., Him. Promişl., nr. 2, febr. 1973, p. 108–110

Studiul sorbţiei molibdenului pe anioniţi. Pe baza datelor existente privind posibilitatea înlăturării prin schimb ionic a molibdenului din apele reziduale folosind diferite tipuri de schimbători de ioni se poate conchide că molibdenul este uşor adsorbit de anioniţi.

S-a studiat statica în cinetica sorbţiei molibdenului pe anioniţii AV-17 şi EDE-10 P în scopul obţinerii datelor necesare pentru calcularea îndepărtării prin schimb ionic a molibdenului din soluţii, în condiţii dinamice. S-a constatat că valorile constantelor de schimb ionic pe EDE-10 P sînt simţitor mai mari ca în cazul lui AV-17.

Se prezintă: izotermele de adsorbţie a ionului de molibdat pe cei doi anioniţi găsiţi sub formă clor precum şi dependenţa coeficienţilor cinetici de viteza lineară a soluţiei alimentate. Datele obţinute privind statica şi dinamica procesului sînt suficiente pentru calcularea dinamicii sorbţiei ionului molibdat pe anionitul AV-17 pentru oricare parametru al experimentării.

Calculul dinamicii sorbţiei a arătat o concordanţă bună între curbele de randament experimentale şi cele calculate.

Kaţ E. M., Kolosova, G. M., şi Nikaşina, V. A., J. Fiz. Him., **42**, nr. 2, febr. 1973, p. 349–352

Influenţele presiunii asupra proprietăţilor chimice ale suprafeţei solide. VIII. Aciditatea la suprafaţă a sulfatului de magneziu compresat. În continuarea studiilor cu privire la influenţele presiunii asupra acidităţii la suprafaţă a unor sulfaţi s-a examinat în acest context, sulfatul de magneziu hidratat. S-a lucrat cu presiuni pînă la 12 000 kg/cm². Din rezultatele cercetărilor experimentale (determinări de aciditate la suprafaţă, difracţie de raze X, analiză termodiferenţială, spectre în infraroşu etc.) rezultă că aciditatea la suprafaţă a probelor nu variază cu presiunea în domeniul presiunilor pînă la 6000 kg/cm², după care marchează o creştere o dată cu creşterea presiunii. Sînt discutate relaţiile între modificarea de aciditate şi modificările de structură ale probelor. Modificarea de aciditate este explicată pe baza distorsiei unităţii structurale a sulfatului de magneziu.

Kawakami, T. Bamba, H. şi Ogino, Y. Bull. Chem. Soc. Japan. **46**, nr. 1, ian. 1973, p. 133–139.

Reacţii chimice la temperaturi joase. Se descriu cinetica şi mecanismul reacţiilor chimice desfăşurate la temperatura de 77°K şi mai sus, în următoarele domenii: reacţii de adiţionare a halogenilor şi a acizilor halogenaţi la legături multiple; hidrobromurarea fotochimică în lanţ a olefinelor; polimerizări în stare solidă la 77 şi 4,2°K, folosind drept iniţiator de reacţie radiaţia γ. S-a stabilit că într-o serie de cazuri, reacţiile la temperaturi joase se pot desfăşura cu viteze mari şi pot avea un caracter exploziv, ca, de exemplu, în cazul halogenării olefinelor. Se prezintă perspectivele aplicării în practică a reacţiilor la temperaturi joase.

Sergheev, G. B. şi Svedcenko, A. P., J. Vses. Him. Obscestva im D. I. Mendeleeva, **18**, nr. 1, 1973, p. 52–60.

Reacţii chimice la presiuni ridicate. Se prezintă efectul presiunilor statice ridicate asupra diferitelor tipuri de reacţii chimice, efectuate în fază gazoasă, lichidă şi solidă. Presiunile ridicate influenţează atît termodinamica, cît şi cinetica proceselor chimice. Se dau exemple de reacţii (ionice, de polimerizare, stereochimice încetinite, omogene, heterogene etc.), efectuate la presiuni ridicate. Se prezintă date privitor la sinteza amoniacului, a diamantelor şi a unor compuşi noi, a căror obţinere este posibilă numai sub acţiunea unor presiuni ridicate. Se dau exemple de schimbări de valenţă datorită presiunii. Se indică liniile posibile de utilizare a presiunilor ridicate pentru sinteza unor compuşi cu proprietăţi şi structuri cu totul noi.

Kalaşnikov, I. A., J. Vses. Him. Obşcestva im D. J. Mendeleeva, **18**, nr. 1, 1973, p. 61–72.

Studiu experimental şi teoretic al cineticelor cristalizării şi dizolvării para-xilenului în curgere laminară. Para-xilenul se găseşte de obicei în amestec cu izomerii săi, orto şi meta — xileni şi etilbenzen, de care este separat prin cristalizare (după separarea orto — xilenului prin distilare).

Pentru a cunoaşte care sînt factorii care limitează cinetica cristalizării para-xilenului, s-a urmărit măsurarea vitezei de cristalizare sau de dizolvare a unei sfere de para-xilen într-o curgere laminară bine determinată, de soluţie căreia i s-a variat temperatura, concentraţia şi debitul. Masa sferei cristalizate de para-xilen a fost stabilită cu ajutorul unui aparat de măsură foarte precis, construit şi pus la punct de autori. Interpretarea rezultatelor experimentale a permis să se arate că fenomenele de cinetică de suprafaţă nu au caracter limitativ asupra cineticii generale. Rezultatele au fost explicate printr-un fenomen nestaţionar. S-a construit un model care ţine seamă de acest fenomen, iar corelaţii clasice de transfer de masă şi de căldură au permis reprezentarea cantitativă a curbelor experimentale.

Noisier, J. C. Defives, D. şi Renon, H. Chim. Ind. Génie, Chimique, **106**, nr. 2, febr. 1973, p. 295–302.

Un studiu cu privire la cinetica şi mecanismul oxidării oxidului de carbon pe oxid de zinc. Cu ajutorul metodei statistice a fost efectuat un studiu cinetic cu privire la oxidarea oxidului de carbon în domeniul de temperatură 260—350°C, folosind drept catalizator un semiconductor de ZnO, de tip n. S-a lucrat la diferite presiuni de oxigen şi de oxid de carbon.

S-a constatat că la creşterea presiunii de oxigen, creşte şi cantitatea de oxigen adsorbit ireversibil, iar la micşorarea presiunii de oxigen, descreşte cantitatea de oxigen adsorbit ireversibil. Ordinul reacţiei între 260 şi 320°C este 1,5 cu $dP_{CO_2}/dt = kP_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}$. Efectul catalitic al ZnO depinde de temperatura şi presiunea de sinterizare. Cantitatea de Zn în exces influenţează considerabil vitezele reacţiilor.

Choi, J. S. şi Kim, B. W. Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, nr. 1, ian. 1973, p. 21–24.

Cinetica oxidării bioxidului de sulf pe catalizator de vanadiu. Elementul activ al catalizatorului de oxidare a SO_2 este vanadiul; adaosul de oxid de potasiu la catalizator duce la creşterea gradului de transformare a bioxidului de sulf.
La interpretarea mecanismului oxidării SO_2 apar dificultăţi, iar datele existente referitoare la catalizatorul acestei reacţii sînt insuficiente. S-au efectuat cercetări sistematice ale catalizatorului (V_2O_5) promotat cu K_2O.
Se prezintă schema instalaţiei experimentale pentru studierea cineticii oxidării SO_2, cu microreactor integral.
S-a studiat dependenţa suprafeţei specifice de compoziţia chimică a catalizatorului şi de pH; dependenţa raportului K/V de conţinutul de V_2O_5 pentru diferite grade de transformare; dependenţa gradului de transformare de grosimea stratului lichid de catalizator pentru diferite raporturi K/V. Se stabilesc ecuaţii cinetice.
S-a studiat de asemenea posibilitatea folosirii rezultatelor obţinute pentru efectuarea reacţiei într-o instalaţie pilot pe un catalizator conţinînd şi oxid de bariu, catalizator care posedă rezistenţă mecanică superioară.

Herce, J. L., Besombes, Vailhe, J., şi Bugarel, R., Kinetika i Kataliz, **14**, nr. 1, ian-febr. 1973, p. 118–122.

Cinetica oxidării avansate a etilbenzenului, catalizată de acetat de cobalt, în mediu de acid acetic. Oxidarea omogenă a hidrocarburilor în mediu de acid acetic, catalizată de acetat de cobalt, se desfăşoară după un mecanism radicalic înlănţuit.
S-a studiat oxidarea etilbenzenului în intervalul 90—110°C.
Se prezintă schema mecanismului de reacţie.
Din schemă au fost deduse ecuaţii pentru viteza de absorbţie a oxigenului şi pentru viteza de consum a hidrocarburii, care au arătat că hidrocarbura se consumă de 1,5 ori mai repede faţă de viteza de absorbţie a oxigenului.
S-a dedus o ecuaţie care permite compararea curbelor cinetice de absorbţie calculate cu cele găsite experimental.
Sînt date dependenţele cantităţii de oxigen absorbite de timp pentru trei temperaturi.
Viteza maximă de oxidare catalitică se păstrează aceeaşi practic pînă la consumul total al hidrocarburii, aceasta arătînd o activitate constantă a catalizatorului pînă la sfîrşitul reacţiei.

Kozlova, Z. G., şi Tepalov, V. E., Kinetika i Kataliz, **14**, nr. 1, ian-febr. 1973, p. 240–242.

Cinetica oxidării catalitice a propanului şi propenei. Studierea oxidării catalitice a hidrocarburilor prezintă un interes deosebit din punct de vedere teoretic — elucidarea mecanismului procesului — şi din punct de vedere practic-rezolvarea purificării atmosferei.
În lucrare se studiază comparativ cinetica oxidării parafinelor şi olefinelor pe exemplul propanului şi propenei.
Experimentările s-au efectuat într-un reactor cu recirculare, la temperaturi de 300-340°C pentru propan şi 260—300°C pentru propenă folosind drept catalizator cromit de cupru.
S-a stabilit dependenţa vitezei de reacţie de cantitatea de catalizator precum şi dependenţa logaritmului vitezei de reacţie de logaritmul concentraţiei de propan.
Cinetica oxidării propenei şi propanului în prezenţa sau absenţa CO_2 şi la temperaturi de 284°C pentru propenă şi 335°C pentru propan, au arătat că, în condiţii identice de temperatură şi concentraţie, viteza iniţială de oxidare scade de două ori în condiţiile prezenţei bioxidului de carbon.
Pentru cazul în care produsele de reacţie lipsesc din faza gazoasă s-au găsit următoarele relaţii:
pentru intervalul 310—340°C:

$$-d[C_3H_8]/dt = k_1[C_3H_8]^{0,6}[O_2]^0$$

pentru intervalul 265–300°C:

$$-d[C_3H_6]/dt = k_2 = [C_3H_6]^0[O_2]^n$$

în care $0,2 < n < 0,6$. Energiile de activare a oxidării propanului s-au găsit a fi de 38 şi, respectiv, 17,5 kcal/mol.
Se fac presupuneri referitoare la mecanismul de reacţie.

Le Signor, L., Engelhard, Ph., şi Weisang, E., Kinetika i Kataliz, **14**, nr. 1, ian-febr., 1973, p. 73–77.

Hidrogenarea continuă a compuşilor furanici în strat fluidizat de catalizator. Hidrogenarea catalitică este una din principalele căi de prelucrare chimică a compuşilor furanici.
Se studiază în laborator macrocinetica proceselor de hidrogenare în strat fluidizat de catalizator Ni—Cr în reactoare de diferite tipuri, precum şi într-o instalaţie pilot cu reactor cu diametru de 125 mm.
În experimentări s-au variat temperatura, debitul şi excesul de hidrogen, dimensiunea granulelor de catalizator, înălţimea stratului de cataliză, tipul dispozitivului de repartiţie a gazului, precum şi numărul de secţiuni al aparatului.
Pentru fiecare regim s-au trasat curbele cinetice după care s-au determinat ordinul de reacţie şi constantele de viteză.
Se prezintă dependenţa coeficienţilor de eficacitate de numărul secţiunilor aparatului, dependenţa diametrului mediu optim al particulelor de catalizator de viteza lineară a gazului, schema instalaţiei pilot.
Se dau principalii parametri ai proceselor de obţinere prin hidrogenare a unor compuşi organici (tetrahidrofuran, tetrahidrosilvan, izopropanol, alcool tetrahidrofurfurilic, ciclohexan).

Nosovskii, I. E., Orociko, D. I., şi Moşkin, P. A., Him. Promişl., nr. 2, febr. 1973, p. 97–101.

Sinteza butironitrilului pe catalizatori de fier. Catalizatorii de fier depuşi pe silicat de magneziu, cu un conţinut variabil de fier (0,7—25% greut.) pot fi utilizaţi la sinteza nitrililor din alcooli şi amoniac.
Sînt prezentate rezultatele obţinute în reacţia de cianurare a alcoolului *n*-bitilic cu amoniac.
Pe măsura ridicării temperaturii, o dată cu creşterea gradului de transformare a butanolului, se măreşte selectivitatea reacţiei, atingîndu-se valoarea maximă la 80—82% la o transformare practic totală a alcoolului.
Cinetica cianurării butanolului cu amoniac se exprimă printr-o ecuaţie de ordinul întîi, raportată la concentraţia la suprafaţă a alcoolului.
Valorile energiilor de activare a reacţiei au aceeaşi valoare pentru toţi catalizatorii: 30 ± 2 kcal/mol.
Constantele de viteză a reacţiilor la toate temperaturile (290—330°C) cresc cu mărirea concentraţiei de fier pînă la o valoare limită, caracteristică acoperirii totale a suprafeţei suportului cu particole ale componentului activ.

Grişin, G. A., Kriukov, I. B., Novak, F. I., şi Başkirov, A. N., Neftehimia, **13**, nr. 1, ian-febr. 1973, p. 58–63.

Viteza reducerii oxidului de nichel în sistemul $NiO-Al_2O_3$ funcţie de compoziţie şi modul de obţinere. Sistemul $NiO—Al_2O_3$ este întrebuinţat pe scară largă drept catalizator într-o serie de reacţii chimice. Oxidul de nichel conţinut în sistem este trecut într-o formă activă prin reducere în curent de hidrogen sau oxid de carbon.
S-a urmărit determinarea legilor cinetice a reducerii oxidului de nichel în scopul rezolvării problemelor aplicative.
S-a studiat dependenţa gradului de reducere a oxidului de nichel de conţinutul acestuia în sistemul $NiO—Al_2O_3$, de temperatura de reducere (300—800°C) şi temperatura preliminară de calcinare (300—700°C).
S-a stabilit gradul de reducere a $NiO/\gamma—Al_2O_3$ funcţie de numărul de impregnări.
Viteza de reducere a NiO cu amestec hidrogen-azot depinde de cantitatea de NiO (1—12% mol.), fiind influenţată de interacţiunea sa cu suprafaţa suportului.
Legile cinetice valabile la temperaturi scăzute se modifică cu trecerea la temperaturi ridicate (> 600°C).

Şirokov, I. G., J. Prikl. Him. **46**, nr. 2, febr. 1973, p. 287–292.

Rezistenţa termică a complecşilor cianuraţi ai fierului şi molibdenului şi activitatea lor catalitică în reacţia de sinteză a amoniacului. Unele ferocianuri avînd compoziţia $KAlFe(CN)_6$ sînt utilizate în industrie pentru obţinerea catalizatorilor pentru sinteza amoniacului. Ferocianurile metalelor alcaline, ca $K_4Fe(CN)_6$, nu au găsit încă o utilizare practică din cauza activităţii şi rezistenţei termice scăzute.
În scopul măririi rezistenţei lor termice s-au folosit compuşi de molibden.
Sînt prezentate: curbele termogravimetrice ale probelor de catalizator în azot, la presiunea atmosferică, şi la formarea probelor în amestecul azot: hidrogen; activitatea relativă a catalizatorilor ($K_{1,5}\,Al_{0,55}\,Fe^{II}_{0,4}\,[Fe(CN_6)]$ şi $KFeMO(CN)_8$) la diferite temperaturi (325—425°C) — activitatea maximă prezentînd-o cel de al doilea, la 325°C.

Rezultatele obținute arată că înlocuirea aluminiului cu molibden duce la formarea de catalizator cu o rezistență termică mărită — înlăturîndu-se principalul inconvenient al utilizării acestora în industrie.

Zubrikaia, D. I., Liubcenko, I. A., Mihalevici, K. N., Litvinciuk, V. M., Cesnokova, R. V., Konikov, K. D., și Dovghei, V. V., J. Prikl. Him. **46**, nr. 2, febr. 1973 p. 329–332.

Izomerizarea propilenoxidului pe catalizatori de oxizi metalici și silice — magnezie. Catalizatorii de silice — magnezie preparați din hidroxid de magneziu și gel de silice, prin calcinare la 600°C, prezintă centre acide și bazice.

În lucrare a fost studiată izomerizarea propilenoxidului pe catalizatori de silice — magnezie și de oxizi metalici la 260—270°C în vederea confirmării mecanismului de reacție propus și relației între selectivitățile și caracterele acide și bazice ale acizilor și bazelor solide. S-a găsit că produsele principale ale reacției de izomerizare a propilenoxidului sînt: propionaldehidă, acetona, alcoolul alilic, 1 — propanolul și acroleina. Propionaldehida și acetona sînt obținute pe centrele acide, respectiv bazice, ale catalizatorului, alcoolul alilic, pe catalizatori bifuncționali acid — bază, 1-propanolul și acroleina se obțin în majoritate prin reacții de transfer de hidrogen între alcool alilic și propionaldehidă și propilenoxid. Se pare că asemenea catalizatori bifuncționali acid-bază sînt favorabili pentru reacțiile de transfer de hidrogen și că viteza de reacție depinde de capacitatea electronodonoare a acceptorului de hidrogen cum și de tăria bazică a catalizatorului.

Din rezultatele difracției cu raze X a fost dedus mecanismul producerii proprietăților acide și bazice ale catalizatorilor de silice — magnezie. Se consideră că centrele acide sînt datorite forsteritei rezultate din reacția dintre oxidul de magneziu și gelul de silice, iar centrele bazice, oxidului de magneziu remanent. Oxizii metalici, cum sînt oxizii de magneziu și de calciu sînt considerați a avea centre foarte slab acide.

Okamoto, Y. Smanaka, T. și Teranishi, S. Bull., Chem. Soc. Japan, **46**, nr. 1, ian. 1973, p. 4–8

Hidrogenarea etilenei pe zeoliți conținînd metale ale grupei a VIII-a. Studierea comportării zeoliților cu conținut de metale au arătat că aceștia prezintă o activitate catalitică relativ ridicată în reacțiile de hidrogenare a hidrocarburilor.

Se discută influența structurii zeoliților, a naturii metalelor, a modului de legare a acestora de zeolit, a condițiilor de reducere a cationilor și migrației atomilor, asupra caracteristicilor de hidrogenare a acestor catalizatori, practic puțin studiați pînă în prezent.

S-au studiat proprietățile catalitice ale unor suporturi de exemplu ale mordenitului sintetic și aluminosilicatului amorf, cu conținut de Pt, Pd și Ni, în reacția de hidrogenare a etilenei. Activitatea catalizatorilor s-a determinat funcție de natura suportului și a metalului și a modului de legare a acestuia din urmă de suport. Activitatea acestora variază în secvența $Pt/NaY \approx Pt/NaX > Pt/Al_2O_3 \cdot SiO_2 > Pt/NaM$ și $Pt/NaY > Pd/NaY \geqslant Ni/NaY$.

Prelucrarea catalizatorului Pt/NaY cu aer și reducerea cu hidrogen la temperatură mai mare de 400°C duce la scăderea activității catalitice.

Minacev, H. M., Garanin, V. I., și Novruzov, T. A., Izv. Akad, Nauk, SSSR, Ser. Him. nr. 2, febr. 1973, p. 330–333.

Influența tipului catalizatorului asupra desfășurării reacției de deshidratare și esterificare în procesul de formare a esterilor anhidrosorbitelor și a acidului oleic. S-au efectuat cercetări asupra obținerii oleaților anhidrosorbitelor în prezența acidului *p*-toluensulfonic și a acidului fosforic drept catalizatori acizi și a hidroxidului de sodiu drept catalizator bazic. S-a stabilit că în prezența catalizatorilor acizi are loc întîi deshidratarea D-sorbitei, iar apoi esterificarea anhidrosorbitei, în timp ce în prezența catalizatorului bazic are loc în prima etapă esterificarea D-sorbitei, iar în etapa a doua, esterul format suferă un proces de deshidratare, trecînd în esterul anhidrosorbitei.

Ropuszynski, St. și Jasinski, W., Prezem. Chem. **52**, nr. 2, febr. 1973, p. 96–99.

INGINERIE CHIMICĂ

Transferul de căldură și de masă la cristalizarea pe suprafețe răcite. I. Experimentări și rezultate pe soluții apoase staționare. În vederea cunoașterii acțiunii de separare a cristalizării pe suprafețe răcite, a fost cercetată influența cîmpului de temperatură și de concentrație. Măsurătorile au fost efectuate pe cinci soluții apoase binare și pe trei amestecuri de *o* — și *p* — xilen în soluții staționare. S-a constatat că creșterea unui strat de cristale este determinată în primul rînd de îndepărtarea căldurii. Între soluția inițială și stratul separat prin concelare nu intervin diferențe apreciabile de concentrație, deoarece soluția îmbogățită este cuprinsă între cristale în curs de creștere. Mărimea și numărul cristalelor sînt funcții ale cîmpului de concentrație, iar forma cristalelor este determinată primordial de procese de nucleare. Nici o separare nu poate fi realizată macroscopic, dacă convecția liberă este eliminată.

Lucrarea are 31 de referințe bibliografice.

Wintermantel, K. și Kast, W. Chem. Ing. Tech. **45**, nr. 5, mart. 1973, p. 284–289.

Ecuații de stare pentru proprietățile de transport ale unor substanțe fluide pure. În cazul substanțelor fluide pure, viscozitatea, conductibilitatea termică și coeficientul de autodifuzie sînt factorii care descriu transportul molecular de impuls energie și masă. În lucrare sînt discutate, pe bază de diagrame de stare, viscozitatea și conductibilitatea termică ale unor substanțe fluide pure. S-a constatat că aria de stare poate fi divizată în trei domenii, pentru fiecare din aceste domenii fiind valabile premize simple pentru ecuații de stare. Sînt indicate ecuații de stare pentru diferite substanțe reprezentative, iar rezultatele sînt comparate cu valori măsurate. Reiese că ecuațiile de stare propuse pot reda în mod satisfăcător aria de stare a proprietăților de transport și că premizele sînt aplicabile și în cazul altor substanțe.

Lucrarea are 35 de referințe bibliografice

Lucas, K. și Stephan, K. Chem. Ing. Tech. **45**, nr. 5, mart. 1973, p. 265–271.

Procesele de transfer de masă și transfer de căldură în timpul evaporării unei pelicule apoase mobile într-un curent de aer. A fost construită o instalație experimentală automatizată, cu ajutorul căreia s-au putut cerceta procesele de transfer de masă și de căldură în pelicule apoase mobile, formate pe suprafața unor umpluturi speciale. Peliculele apoase se deplasau în contracurent cu jetul de aer. Au fost deduse ecuațiile care exprimă în mod suficient de precis desfășurarea proceselor de transfer de masă și de căldură în condițiile cercetate.

Alexeev, V. P. Doroșenko, A. V. și Vasilieva, N. G., Izv. Visșik Ucebn. Zavadenii, Himi. Him., Tehnol., **16**, nr. 2, 1973, p. 282–289.

Descrierea generală a fluidizării. Lucrarea reprezintă o sinteză a rezultatelor dobîndite în descrierea generală a fluidizării. Sînt discutate cele două limite ale vitezei de fluidizare, (viteza minimală și viteza de antrenare) și stabilirea unei ecuații generale, apoi regimurile de fluidizare (fluidizarea omogenă, fluidizarea eterogenă, și pistonarea unui pat fluidizat, precum și criteriile de deosebire între regimuri.

Studiul efectuat a demonstrat că o clasificare a fluidizării în regimuri diferite este destul de artificială, criteriile de tranziție de la un regim la altul avînd doar o valoare relativă.

Groosens, W. R. A. și Hellincke, L. Chim. Ind. Génie Chimique, **106**, nr. 4, febr. 1973, p. 309–311.

Tendințe de dezvoltare în domeniul aparatelor de extracție. Tehnica de extracție este deosebit de potrivită cînd factorii de separare a substanțelor sînt apropiați de 1, la concentrații relativ reduse și temperaturi de fierbere mai ridicate ale substanțelor de extras și în cazul formării de azeotropi la vaporizare.

Extracția a găsit aplicații importante la separarea aromatelor din benzină sau între ele (cum ar fi separarea izomerilor xilenici), prelucrarea și rafinarea compușilor uranici, izolarea vitaminelor, purificarea apelor reziduale fenolice etc.

Se prezintă principiile de realizare ale principalelor tipuri de extractoare: bazate pe principiul amestecare-separare (mixer-settler), cu contactarea continuă a ambelor faze fără aport de energie mecanică, cu contactarea continuă a ambelor faze și elemente rotitoare, extractoare pulsative, centrifuge extractoare.

Se discută criteriile de selecție a tipului potrivit pentru rezolvarea unei probleme date.

Bahr, A., Hoppe, K. și Glauch, D., Chem. Tech. Berlin, **25**, nr. 2, febr. 1973, p. 71–77

Studiul electrochimic al comportării la coroziune în soluții cu cloruri, a unor straturi metalice depuse pe cale galvanică sau chimică. A fost studiată comportarea în soluție de clorură de sodiu a unor straturi metalice depuse pe cale chimică (aliaje NiP, și NiB) sau electrochimici (Ni, Zn, Cd, Cr, sare, Cu) în comparație cu comportarea unui oțel special (CrNi 18 8). S-au folosit soluții de clorură de sodiu de concentrații diferite: 0,6% (corespunzător unei soluții M/10), 2,91% (corespunzător apei de mare), 14,16% (corespunzător apei din mine) și 24,18% (corespunzător unei soluții saturate). Alte variabile au fost: concentrația în oxigen și temperatură. Pentru determinarea tipului de coroziune au fost efectuate măsurători catodice, iar pentru cunoașterea pasivizării și formării stratului protector, au fost făcute măsurători anodice. S-a constatat că în sisteme aerisite, concentrația în oxigen este determinată de viteză, diferențele caracteristice fiind cauzate de caracterul nobil al metalului. Temperatura nu influențează decît în mică măsură coroziunea.

Schmeling, E., Röschenbleck, B., Drake, J. și Schmitt, G. Werkstoffe Korrosion, **24**, nr. 2, febr. 1973, p. 112–118.

CHIMIE ANORGANICĂ

Determinarea temperaturii transformării de echilibru în sistemul $CaSO_4 \rightleftarrows \alpha$—$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ în funcție de compoziția acidului fosforic. S-a cercetat influența ionilor prezenți în acidul fosforic de extracție asupra transformării de echilibru în sistemul gips — α — semihidrat. Temperatura transformării de echilibru s-a determinat prin măsurători termodinamice care indicau presiunea vaporilor de apă deasupra soluției de acid fosforic. Ea a fost determinată, în funcție de compoziția soluției, cu ajutorul unei ecuații.

Schroeder, J., Matynia, A. și Zielinski, S., Przem. Chem., **52**, nr. 2, febr. 1973, p. 112–117.

Îmbătrînirea și stabilizarea precipitatelor de hidroxid de aluminiu. S-a cercetat îmbătrînirea la temperatură ambiantă a gelurilor de hidroxid de aluminiu, cu structură de bayerit și hidroxid de aluminiu amorf, obținute prin precipitarea unei soluții de 18% azotat de aluminiu cu o soluție 20% amoniac, la pH = 9,5. În urma procesului de îmbătrînire, suprafața specifică a gelurilor se reduce, iar volumul porilor și diametrul acestora cresc. Prin tratament hidrotermal efectuat prin menținerea precipitatelor în soluția mamă la temperaturi de 100, 150, 250, 350°C, timp de 3 ore, structura precipitatelor se stabilizează și rămîne apoi neschimbată, independent de durata îmbătrînirii ulterioare.

Certov, V. M. și Zelențov, V. I., Ucr. Him. J., **39**, nr. 2, febr. 1973, p. 172–175.

Extracția vanadiului tetravalent sub forma de complecși ionici cu ajutorul unor baze organice. Anionul complex al vanadiului tetravalent cu xilenol-oranj (XO), în prezența clorurilor de difenilguanidină (DFG) sau benziltiouroniu (BTU) se extrage cu alcooli alifatici sub formă de complex ionic. Cel mai activ agent de extracție este alcoolul *n*-butilic, la o valoare optimă a *p*H-ului fazei apoase înainte de extracție de 3—3,5. S-au determinat valorile coeficienților de repartiție a complexului V^{IV}—XO în prezența DFG și BTU în cazul extracției cu alcoolii: *n*-butilic, izobutilic, amilic, izoamilic și heptilic. Metoda de extracție elaborată poate fi utilizată pentru determinarea analitică a vanadiului.

Babenko, N. L., Busev, A. I. și Cisteacenko, J., Neorg. Him., **18**, nr. 3, mart. 1973, p. 715–719.

Precipitarea simultană a sulfurilor de galiu, indiu și germaniu din soluții de acid clorhidric. S-au cercetat reacțiile dintre sulfurile de In, Ga și Ge în cazul precipitării lor simultane cu sulfură de sodiu în soluții cu diferite concentrații de HCl. S-a stabilit că sulfurile de In și Ge formează compuși cu compoziția probabilă $In_2S_3 \cdot 5\ GeS_2$, $In_2S_3 \cdot 2\ GeS_2$, $3\ In_2S_3 \cdot 2\ GeS_2$, $5\ In_2S_3$, $2\ GeS_2$. Gradul de precipitare al indiului scade proporțional cu creșterea acidității și a temperaturii de lucru. Prezența galiului în soluții practic nu influențează desfășurarea precipitării indiului, formarea precipitatelor de galiu fiind neglijabilă.

Ceaus, I. S., Kislinskaia, G. F. și Seka, I. A., Neorg. Materiali, **9**, nr. 2, febr. 1973, p. 206–209.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Repartiția radială a impurităților de aliere în monocristalele de siliciu. Cu ajutorul analizei de radioactivare și a măsurătorilor electrice s-a cercetat repartiția radială a impurităților de Ni, Cu, Au, P, B în monocristalele de siliciu crescute prin procedeul Ceohralski. S-a stabilit cantitativ influența naturii și a concentrației elementelor de aliere asupra gradului de neomogenitate în repartiția acestor impurități în masa monocristalelor de siliciu. La concentrații ale impurităților în fază solidă de ordinul a 10^{15}—10^{17}, concentrația impurităților descrește radial de la centru spre periferia cristalului în ordinea următoare: Ni, Au, Cu, P, B.

Karimov, P. H., Liutovici, A. S. și Grinblat, A. L., Neorg. Materiali, **9**, nr. 2, febr. 1973, p. 179–182.

Transformările de fază în ferite pe bază de bismut. Pe baza analizelor termodiferențiale și a măsurătorilor de rezistență electrică s-au cercetat transformările de fază care au loc în funcție de variațiile de temperatură în feritele pe bază de bismut. $BiFeO_3$ prezintă puncte de transformare la 370, 775 și 825°C și are punctul de topire de 940°C; $Bi_2Fe_4O_9$ prezintă puncte de transformare la 450, 775, 825 și 890°C și are punctul de topire de 970°C. Feritele pe bază de bismut, după ce sînt încălzite pînă în apropierea punctului de topire, și apoi răcite lent, prezintă fenomenul de suprarăcire și un considerabil histerezis al conductibilității electrice. Ambele ferite cercetate sînt semiconductori.

Reznițchi, L. A., Neorg. Materiali, **9**, nr. 2, febr. 1973, p. 273–276.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Cercetări în vederea obținerii hexafluotitanatului de potasiu din concentrate de apatit. A fost elaborată o nouă tehnologie care permite obținerea concomitentă a îngrășămintelor fosfatice și a hexafluotitanatului de potasiu, în cazul atacului apatitelor cu acid azotic. Drept sursă pentru obținerea compușilor de titan servește reziduul insolubil de la atacul acid, cu un conținut de circa 16% ilmenită ($Fe_3O_4Fe \cdot TiO_3$), 6,4% sfen ($CaTiSiO_5$) și 8% lamprofilită ($NaSrFeTi(SiO_4)_3$). Reziduul se calcinează împreună cu hexafluosilicatul de potasiu, rezultat de asemenea din proces, la 750°C, timp de 30 min., obținîndu-se o masă sticloasă, care conține K_2TiF_6. Aceasta se macină și se leșiază cu apă, la un raport lichid: solid = 10 : 1, la temperatura de 95°C, timp de 5 min. Din soluția rezultată, după filtrare, evaporare, cristalizare și uscare, se obține K_2TiF_6, de puritate 98,6%, cu un randament de 66% față de TiO_2 din materia primă

Ganz, S. N., Dovgal, M. A. și Parhomenko, V. D., Izv. Vîsșih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol. **16**, nr. 2, 1973, p. 267–269.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Obținerea cuprului prin extracție cu solvenți urmată de electroliză. Extracția metalelor cu solvenți se aplică curent pentru concentrarea unor soluții foarte diluate precum/sau pentru purificarea unor soluții foarte impure.

În lucrare sînt prezentate ca exemplu ilustrativ de combinare extracția cu solvenți — electroliză în cazul metalurgiei cuprului: 1) prelucrarea unor minereuri oxidice sărate prin tratare cu H_2SO_4, urmată de extracție cu solvent și electroliză; 2) prelucrarea unor electroliți de cupru finali; 3) prelucrarea unor deșeuri de cupru prin tratare cu amoniac în condiții oxidice, urmată de extracție cu solvent și electroliză.

Selectivitatea solvenților de extracție folosiți uzual este bună (în realitate nu este vorba de o extracție cu solvent, ci de un schimb ionic între două faze lichide nemiscibile între ele). Sînt discutate unele aspecte economice legate de procedee.

Krüger, J. Chem. Ing. Tech. **45**, nr. 4, febr. 1973, p. 154–157.

Procese pentru electroliza zincului. Zincul se poate obține, în general, prin cinci procedee diferite, dintre care patru sînt pirometalurgice și unul este hidrometalurgic. Între anii 1960 și 1970 a crescut considerabil proporția de zinc obținut prin electroliză din producția globală, atingînd astăzi valori peste 60%. Sînt prezentate avantajele electrolizei zincului — puritatea înaintată a produsului (impurități mai

puţin de 50 g/t), randamente mari, condiţii favorabile de lucru etc. — şi stadiul actual al diferitelor etape ale procedeului — prăjire, leşiere, precipitarea fierului, purificarea leşiilor, electroliza propriu-zisă.
Se atrage atenţia asupra precipitării fierului sub de jarosită sau grethită în loc de hidroxid de fier, care a condus la o îmbunătăţire a procedeului, precum şi asupra purificării leşiilor.

Mager, M. Chem. Ing. Tech. **45**, nr. 4, mart. 1973, p. 157—161.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza acidului trimelitic. S-a cercetat oxidarea pseudocumenului cu aer în prezenţa acetaţilor de mangan şi de cobalt şi, de asemenea, a bromurii de amoniu şi a tetrabrometanului ca iniţiatori de reacţie, la temperatură de circa 220°C şi la presiunea de 24 atm. În urma sintezei efectuate timp de şapte ore, în condiţiile arătate, s-a obţinut acid trimelitic cu o concentraţie de circa 92%, la un randament de circa 70%. Se dă schema instalaţiei experimentale şi bilanţul de materiale al procesului.

Krasuska, A., Treszczanowicz, E. şi Ormaniec, W., Przem., Chem. **52**, nr. 2, febr. 1973, p. 91—96.

Ciclizarea şi bromurarea eterilor aminometilici ai alcoolilor alilic şi propargilic. S-au sintetizat eterii aminometilici ai alcoolilor cu formula generală, R—O——CHR_1—D, în care: R-alil şi propargil; R_1-hidrogen, metil, izobutil, fenil; D——$(CH_3)_2N$, $(C_2H_5)_2N$, morfolil, piperidil. Prin bromurarea acestor compuşi în CCl_4 s-au obţinut bromurile corespunzătoare de 4-brom-metil- şi 4-brom-metilen-1,3-oxazolidiniu.

Melika, I. V., Staninet, V. I. şi Smolanka, I. V., Ucr. Him. J., **39**, nr. 3, mart. 1973, p. 280—284.

Codimerizarea etilenei cu izoprenul. Hexadienele sînt comonomeri eficienţi pentru sinteza elastomerilor nesaturaţi etilen-α-olefinici.
S-a studiat reacţia codimerizării etilenei cu izoprenul în prezenţa sistemului catalitic format din acetilacetonat de fier şi triizobutilaluminiu.
S-au urmărit influenţa condiţiilor de lucru (presiune 20—50 atm, temperatură 10—15°C, raport molar Fe/Al = 1:3—1:10) asupra randamentului în 1,4-hexadienă; dependenţa concentraţiei componentelor (izopren, metil- 1,3- şi metil-1,4-hexadienă), în produsul de reacţie de timpul de contact la 30, 50 şi 75°C.
Se prezintă cinetica reacţiei de codimerizare a etilenei în izoprenul la cele trei temperaturi.
Au fost calculate constantele de viteză, energiile de activare şi s-au stabilit ordinele de mărime ale reacţiilor de codimerizare a izoprenului cu etilena şi de izomerizare a 3-metil-1,4-hexadienei la 3-metil — 1,3-hexadienă.

Seidov, N. M., Gheidarov, M. A., Kengherli, R. A., şi Maksimova, M. V., Neftehimia, **13**, nr. 1, ian-febr. 1973, p. 51—57.

Structura şi proprietăţile nitrozoderivaţilor. Reducerea nitrozoderivaţilor cu hidrat de hidrazină. Hidrazina fiind utilizată ca agent reducător a diferiţilor compuşi organici, iar studiile sistematice ale reducerii nitrozoderivaţilor cu hidrazină fiind puţine, s-a studiat reducerea C — şi N-nitrozoderivaţilor aromatici în diferite condiţii. Reducerea s-a efectuat atît cu hidrat de hidrazină la diferite raporturi molare nitrozoderivat: hidrat de hidrazină, precum şi cu hidrat de hidrazină în prezenţă de catalizator ca Pd/cărbune şi Ni-Raney.
Rezultatele obţinute arată că reducerea decurge cu randamente mai bune (31—85%) în cazul utilizării catalizatorilor, în special Ni-Raney. Raportul optim hidrat de hidrazină: nitrozoderivat este cuprins între 2 şi 10.

Beliaev, E. I., Semina, L. P., şi Spinel, I. I., J. Org. Him., **9**, nr. 2. febr. 1973 p. 273—276.

Oxidarea omogenă a compuşilor organici în prezenţa complecşilor metalici. Articolul cuprinde o sinteză a unor reacţii de oxidare catalitică omogenă, domeniu de mare importanţă teoretică şi practică.
În cazul oxidării olefinelor cu reactanţi nucleofili, se discută repartiţia produselor de reacţie în sisteme apoase şi neapoase, cinetica reacţiei în cele două sisteme, efectele izotopice şi mecanismele de reacţie.
Sărurile metalice, în special cele ale metalelor nobile din grupa VIII-a, pot oxida alcoolii la compuşii carbonilici respectivi. În continuare sînt prezentate reacţiile de combinare oxidativă-combinarea compuşilor aromatici (produsele de reacţie, cinetica şi mecanismul reacţiei), a compuşilor aromatici cu olefine, a β-derivaţilor α-olefinelor, a tiolilor şi fenolilor; reacţia de acetooxilare a alchil-benzenilor; autooxidarea (reacţiile de iniţiere, propagare şi întreruperea lanţurilor) şi reacţiile complecşilor care conţin atomi de oxigen.
Articolul are 196 referinţe bibliografice.

Stern, E., Usp. Him., **42**, nr. 2, febr. 1973, p. 232—272.

Sinteze de heterocicli prin acilarea intramoleculară a aducţiilor nitril-hidracid de halogen. Nitrilii dau hidracizi de halogen aducţi (halogenuri de amidă) izolabili, termic instabili, cu caracter puternic nucleofil, care dau uşor reacţii electrofile la azot. Elaborarea tehnicii de izolare a compuşilor N-acilaţi, formaţi din halogenuri de acizi ω-ciancarbonici, stabilizaţi în multe cazuri prin prototropie, a dus la sinteza unor heterocicli cu atom de halogen reactivi. Se descrie obţinerea 6-halogen-2-piridonelor, 6-clor-3,4-hidro-2(1 H)-piridonelor, izodrindinelor halogensubstituite, a 3-clor-2-benzazepin-1-onei, a unor întregi serii de diazoheterocicli (4-halogen-2-chinazolone, tiochinazolone) şi 1,3-triazoheterocicli (de exemplu 2-clor-1-benzotiazin-4-onă, 2-clor-1,3-selenazin-4-onă), precum şi a sistemelor ciclice cu trei heteroatomi, cum ar fi derivaţi de 1,2,4-tiadiazin- 1,1-dioxizi, 1,3,2-benzodiazofosforiniu etc.
Se discută mecanismul reacţiilor de sinteză de mai sus.
Lucrarea are 52 referinţe bibliografice.

Simchen G. şi Entemann, G., Angew. Chem., **85**, nr. 4, febr. 1973, p. 155—162.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Oxidarea metanului la formaldehidă pe catalizatori de silicat de aluminiu şi silicat de aluminiu promotat. S-a studiat influenţa principalilor parametri tehnologici (timp de contact, temperatura, raport molar CH_4: O_2) asupra randamentului în formaldehidă în reacţia de oxidare a metanului (din gazele naturale) folosind catalizatori de silicat de aluminiu simplu şi promotat (BeO, MgO etc.) În condiţiile experimentale, la concentraţii ale metanului mai mari ca limita superioară de explozie, temperatura optimă pe catalizatorul de silicat de aluminiu promotat creşte, randamentul maxim şi selectivitatea fiind superioare celor obţinute în cazul folosirii catalizatorului nepromotat. Scăderea raportului CH_4:O_2 pînă la limita superioară de explozie a amestecului metan-aer duce la creşterea randamentului în formaldehidă şi a selectivităţii procesului şi la scăderea concentraţiei produsului în amestecul de reacţie.

Averbuh, A. I., şi Vilenskii, A. R., J. Prikl. Him., **46**, nr. 2, febr. 1973, p. 333—336.

Separarea şi purificarea etilenei în procesul de separare a gazului de piroliză. Caracteristicile polimerilor depind în mare măsură de puritatea monomerului, în prezenţa urmelor de oxid şi bioxid de carbon, compuşi cu sulf, apă, oxigen obţinîndu-se polimeri cu calităţi inferioare.
S-au studiat principalele etape ale purificării gazului de piroliză şi a fracţiunilor acestuia în scopul obţinerii etilenei la nivelul avansat de puritate cerut.
Experimentările s-au făcut pe o instalaţie industrială de separare a gazului de piroliză cu o productivitate raportată la gazul de piroliză de 800 m^3/h.
Metodele de separare şi purificare descrise au permis obţinerea unui produs cu un conţinut de etilenă de 99,98% vol., nivelul impurificatorilor fiind: metan $\leqslant$ 10 p.p.m, etan $\leqslant$ $\leqslant$ 0,01 p.p.m, acetilenă 1 p.p.m. $CO_2 \leqslant 5$ p.p.m, $CO \leqslant 1$ p.p.m, oxigen $\leqslant 1$ p.p.m, sulf $\leqslant 0{,}5$ mg/m^3 şi apă 1 mg/m^3.

Guseinova, Z. D., Kostin, V. V., Veliev, I. R., şi Gadjieva B. G., Him. Promîşl., nr. 2, febr. 1973, p. 93—95.

Optimizarea procesului de obţinere a alchilaminelor secundare din alcooli alifatici primari şi amoniac. Cu ajutorul metodelor statistice de programare a experienţelor s-a realizat optimizarea procesului de obţinere a aminelor secundare din alcooli alifatici primari (1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-decanol, 1-undecanol etc.) folosind catalizatori de fier la presiune ridicată a amestecului hidrogenamoniac.

Drept condiții optime de sinteză a aminelor secundare au fost găsite următoarele: presiune 50 atm, temperatură 280°C, viteza volumară a alcoolului 11,0 mol./l catalizator./h, viteza lineară a amestecului gazos 0,16 cm/s., conținut de amoniac în gaz 35% vol. În aceste condiții gradul de transformare a alcoolului pe o trecere atinge inițial 63—70%, iar conținutul aminelor secundare 50—59%.
Recircularea în zona de reacție a aminelor terțiare și primare și a alcoolului nereacționat permite creșterea considerabilă a gradului de transformare finală a alcoolului la amine secundare.

Kliger, G. A., Başkirov, A. N., Polak, L. S., Lesik, O. A., Cervocikin, E. N., și Marceskaia, E. V., Neftehimiia, **13**, nr. 1, ian.-febr. 1973, p. 116—122.

COLORANȚI

Derivații izochinolino-(3,2-b)-benztiazolului. S-a cercetat condensarea *o*-aminotiofenolului cu anhidridele 5-metoxi-, 5-acetamino — și 5-nitrohomoftalică. S-a stabilit că reacția are loc prin intermediul grupei carboxilice, legată cu nucleul benzenic prin grupa metilică. Prin încălzirea acizilor substituiți benztiazolilmetilbenzoici se obțin compușii 9-substituiți ai izochinolina-(3,2-b)-benztiazolinei-11. Unii dintre compușii sintetizați pot servi pentru obținerea coloranților cianinici.

Bubnovskaia, V. N., Miskevici, G. N. și Babicev, F. S., Ucr. Himy., **39**, nr. 2, febr. 1973, p. 188—193.

CHIMIE ANALITICĂ

Cromatografie cantitativă pe hîrtie. Cu tot volumul experimental adunat, condițiile optime de formare a picurilor cromatografice nu au fost încă cercetate și nici cauza formării zonelor sub formă de picuri nu a fost lămurită, metoda cromatografică rămînînd în fond relativ puțin cunoscută.
În lucrare se prezintă informațiilor existente privind determinarea cantitativă directă a substanțelor după dimensiunile zonelor cromatografice, și anume după înălțimea picurilor. Se face o apreciere comparativă a principalelor metode cromatografice cantitative pe hîrtie. Sînt expuse teoriile și metodica cromatografiei de pic — o variantă nouă a cromatografiei în strat. Sînt arătate: condițiile formării cromatogramelor cu pic (cromatograma primară și secundară, formarea picurilor), principalele legități ale acestei cromatografii, precizia determinării, domeniul de determinare a ionilor.
Sînt prezentate exemple de determinare a cationilor și anionilor, atît separat cît și în amestec în soluții foarte diluate (10^{-6} mval), cît și în soluții relativ concentrate (10^{-2} mval) Articolul are 38 referințe bibliografice

Aleskoskaia, V. N., și Aleskovskii, V. B., Usp. Him., **42**, nr. 2, febr. 1973, p. 343—358.

Analiza cantitativă a amestecurilor benzen-toluen-parafine în infraroșul apropiat. După ce se prezintă avantajele spectroscopiei în infraroșul apropiat pentru practica analitică, se descriu principiile dozării amestecurilor parafine-toluen-benzen.
Din probe pe amestecuri sintetice se deduce că înălțimea picului este proporțională cu conținutul în parafine și că se pot ridica curbele lineare de calibrare. Conținutul în toluen influențează înălțimea picului. Sînt necesare două curbe de calibrare, prima pînă la 85% vol. și a doua peste. Amestecuri benzen-toluen fără parafine au, funcție de compoziție, o absorbție proprie redusă și cer corecții prin probe oarbe. Se descrie desfășurarea analizei, conținutul în toluen fiind determinat prin picul CH_3 la 1190 nm.
Rezultatele sînt comparate cu cele prin cromatografie de gaz-lichid.

Leimer, H. J., și Schimidt, J., Chem. Tech. (Berlin), **25**, nr. 2, febr. 1973, p. 99—100

Determinarea spectrofotometrică a uraniului hexavalent cu ajutorul N-Nitrofenilfluoronei. S-a cercetat reacția ionilor U^{6+} cu *n*-nitrofenilfluorona și s-a stabilit că la valori ale *p*H-lui de 6,0—6,2 are loc formarea unui complex de culoare roșie intensă. A fost stabilită formula complexului și s-au calculat valorile constantei de disociere ($7{,}9 \cdot 10^{-15}$) și a coeficientului molar de extincție ($2{,}2 \cdot 10^4$). Pe baza reacției de culoare a fost pusă la punct o nouă metodă de determinare fotocolorimetrică a uraniului în soluțiile de săruri ale acestuia. S-a determinat influența impurităților asupra reacției.

Scemeleva, G. G., Bagdasarov, K. N. și Stepanenko, I. V., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 2, 1973, p. 198—201.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere; Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 137/7369/1972

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

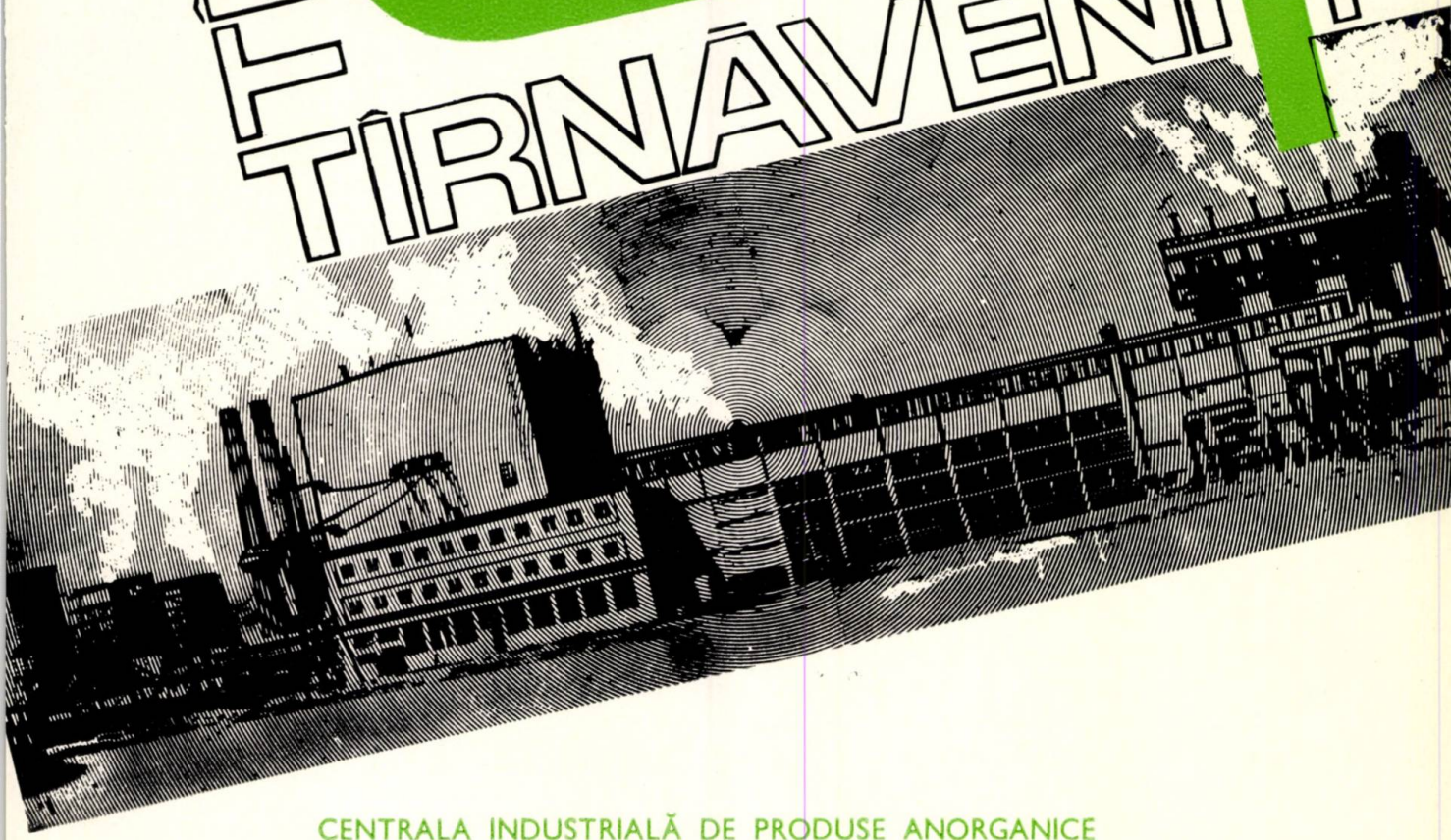
PRODUCE:

● PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I şi II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluţie • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

● PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianţă: albe şi colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Rasching
Cărămizi antiacide
Articole speciale



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE

centrala industrială de rafinării și petrochimie

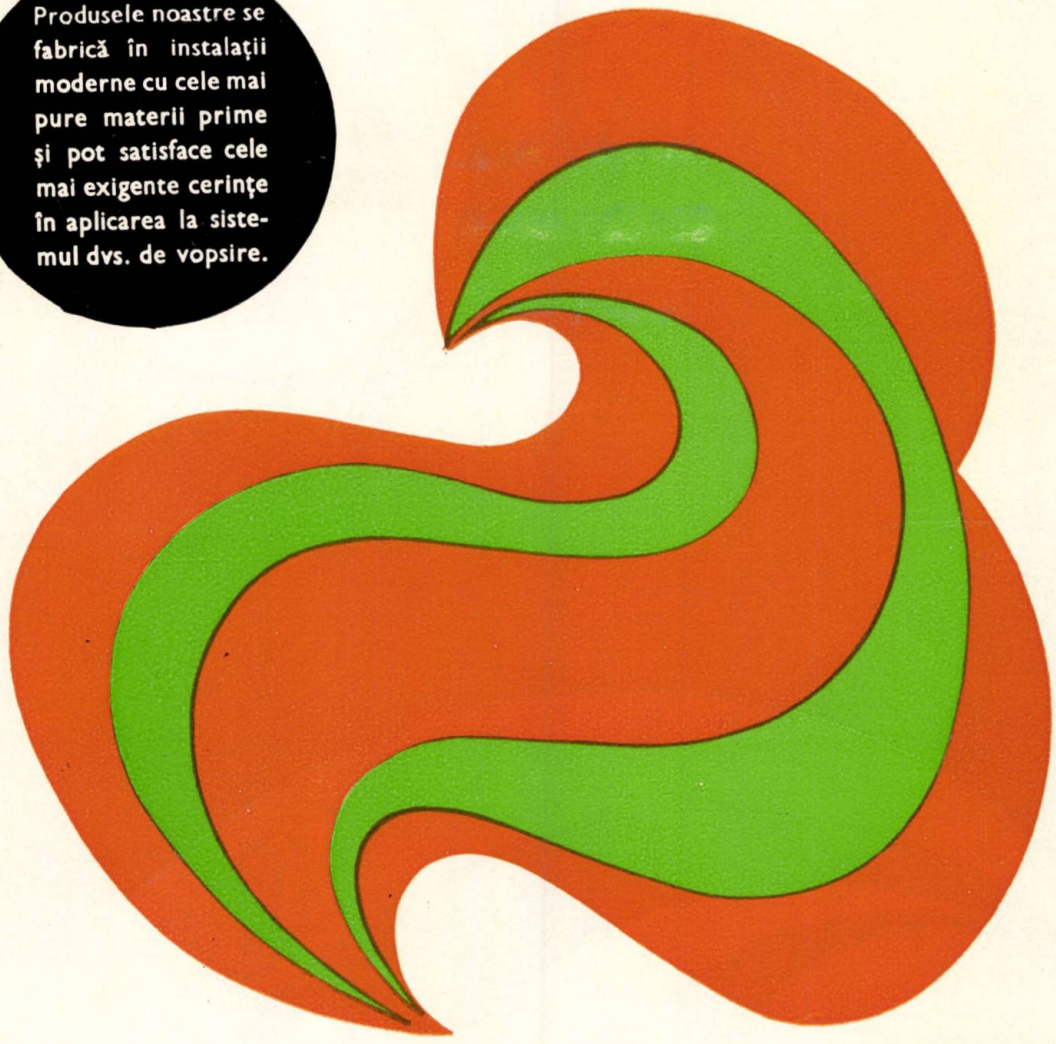
PLOIEȘTI

produce:

Propilenă pentru polimerizare
Propilenă pentru sinteze organice
Oxid de etilenă
Glicoli și poliglicoli
Anhidridă ftalică
Anhidridă maleică
Fenol
Acetonă
Clorură de colină
Polietilenă pentru:
— film
— injecție
— corpuri suflate
— uz general
Metil-etil-cetonă
Etilmercaptan
Acetilenă tehnică

Benzină auto COR 75
Benzină auto COR 88
Benzină auto COR 90
Benzină auto COR 92
Benzină auto COR 98
Benzen
Toluen
Ortoxilen
Metaxilen
Paraxilen
Petrol lampant
Motorină cong. — 5°C
Motorină cong. — 10°C
Motorină cong. — 15°C 2 U
Aragaz
Cocs petrol
Combustibil pentru calorifer

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.



INTREPRINDEREA DE LACURI ȘI VOPSELE POLICOLOR

Bd. Ion Șulea nr. 309, ◇ Sectorul IV. ◇ Telefon 22.02.20. ◇ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul:
— imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
— Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
— Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
— Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice

CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI — BUCUREȘTI

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI (C.I.M.C.C.L.) BUCUREȘTI

B-dul Ion Șulea 309—Sector 4 Telefon 43.34.75

produce prin unitățile sale:

EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR

Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane etc.

EMAILURI CU USCARE LA AER

Pentru industria mobilei, industria constructoare de mașini: automobile, tractoare, utilaje electrocasnice etc.

VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII

Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.

RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE

Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrarea în industria maselor plastice.

GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ

Aplicabile prin procedeul: imersie flow-coating, stropire.

CERNELURI DE TIPAR
DETERGENȚI
PRODUȘI AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ
PLASTIFIANȚI
SOLVENȚI

Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri— București

B-dul Ion Șulea Nr. 309

Stela

FABRICA DE SĂPUN "STELA" București,
Șoseaua Colentina nr. 54

Apollo

FABRICA DE SĂPUN "APOLO" Galați,
Str. Științei nr. 58

Steaua

FABRICA DE SĂPUN "STEAUA" Sibiu,
Str. Teilor nr. 16

Timișoara

FABRICA DE DETERGENȚI "TIMIȘOARA" Calea Buziașului nr. 3—5

Nivea

FABRICA CHIMICĂ "NIVEA" Brașov,
Str. Karl Marx. nr. 42

Dero

FABRICA DE DETERGENȚI "DERO" Ploiești,
Str. Republicii 291

Mărășești

FABRICA CHIMICĂ "MĂRĂȘEȘTI" Str. Națională nr. 6

Sin

FABRICA CHIMICĂ "SIN" București,
Splaiul Unirii nr. 170

OFERĂ PENTRU EXPORT URMĂTOARELE PRODUSE:

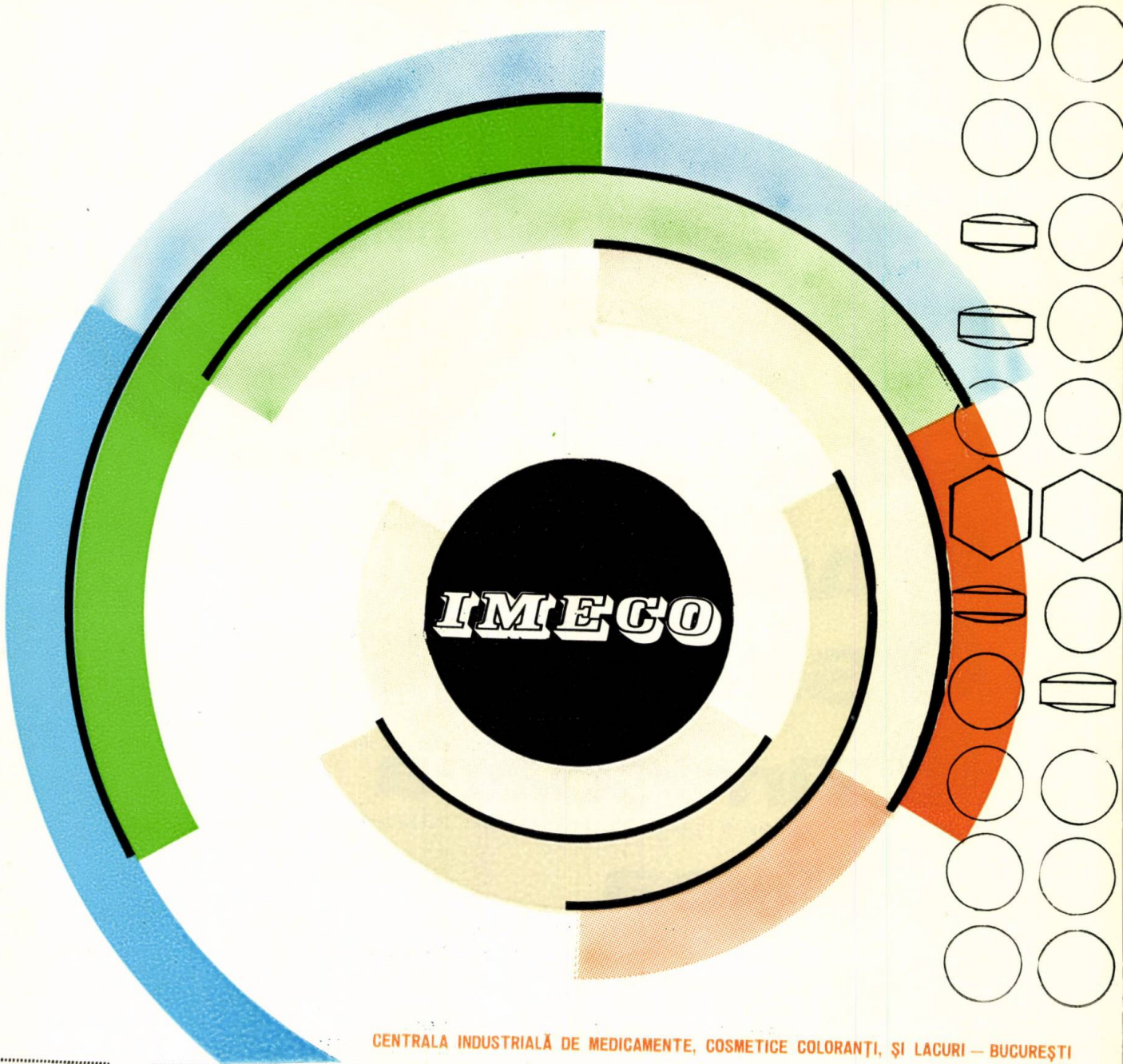
Săpunuri de toaletă, medicinale, cremă de ras și paste de dinți

Săpun de rufe

Detergenți

Acizi naftenici distilați

Naftenați metalici



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE COLORANȚI, ȘI LACURI — BUCUREȘTI

IMECO

BUCUREȘTI—ROMÂNIA

Bd. Ion Șulea Nr. 309 — Sector 4; Telefon: 43.34.75

EXPORT

- Medicamente
- Coloranți
- Reactivi
- Substanțe chimico-farmaceutice
- Cosmetice

IMPORT

- Substanțe farmaceutice
- Intermediari pentru fabricarea coloranților
- Uleiuri eterice pentru fabricarea cosmeticelor

ZINA CHIMICĂ

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI—BUCUREȘTI

În centrul problemelor

Compresoarele centrifugale BST în execuție standard sau la comandă

exact

Miezul instalațiilor chimice și de prelucrare a hidrocarburilor. Pentru comprimarea și recircularea feluritelor gaze și vapori, gaze de cracare, amestecuri de hidrocarburi, agenți de răcire, oxigen, azot, oxizi de azot, bioxid de carbon . . . și desigur, aer.
Absolut exact !

Turbocompresoarele BST întruchipează competența și experiența tehnică dobîndită prin livrarea a peste 4 000 de mașini de acest tip. Sînt compresoare cu un profil aerodinamic subtil, de mare eficiență și cu caracteristici optime de productivitate. Compresoare pentru condiții grele de lucru la debite de intrare între circa 30 și 4 250 m^3/min și presiuni de ieșire de pînă la circa 500 N/cm^2
Cifrele exacte: 28,3—4 250 m^3/min și 492,1 N/cm^2

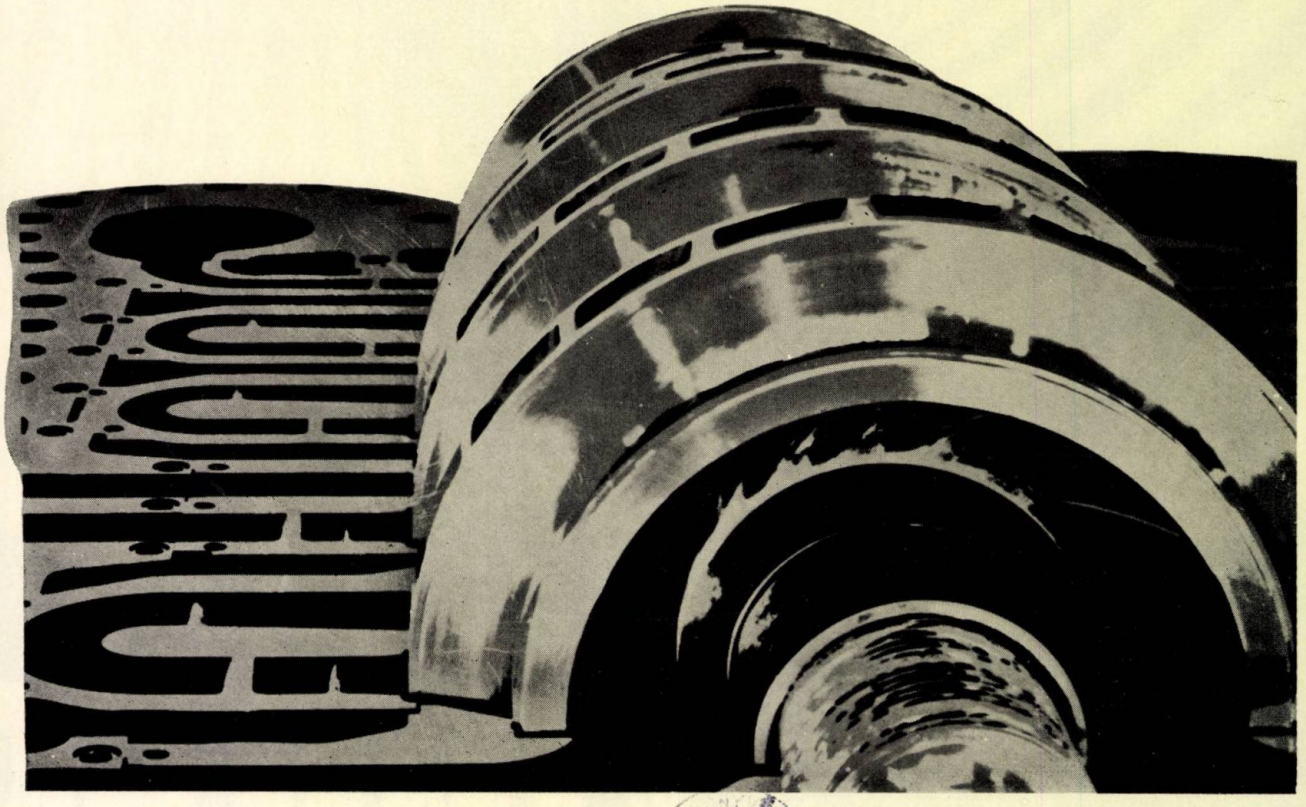
Execuție standard sau la cerere? Vastul sortiment de carcase și rotoare standardizate include combinații care corespund cerințelor Dvs. speciale. Verificați în ce măsură cererea Dvs. este întradevăr specială. Luați legătura cu reprezentantul BST.

BST®

Siguranță prin experiență

BST-Brown-Boveri-Sulzer
Turbomachinery Ltd.
Escher Wyss-Platz
CH-8023 Zürich, Elveția

Reprezentat în peste 80 de țări ale lumii prin societăți principale



PUBLICOM

OBSZÁMOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS

IPROSIN

INSTITUTUL DE PROIECTĂRI PENTRU
INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ
DE SINTEZĂ MEDICAMENTE ȘI FIBRE
SINTETICE

BUCUREȘTI — ROMANIA
Bd. Republicii nr. 32
Telefon: 16 40 50
Telex: 01183741

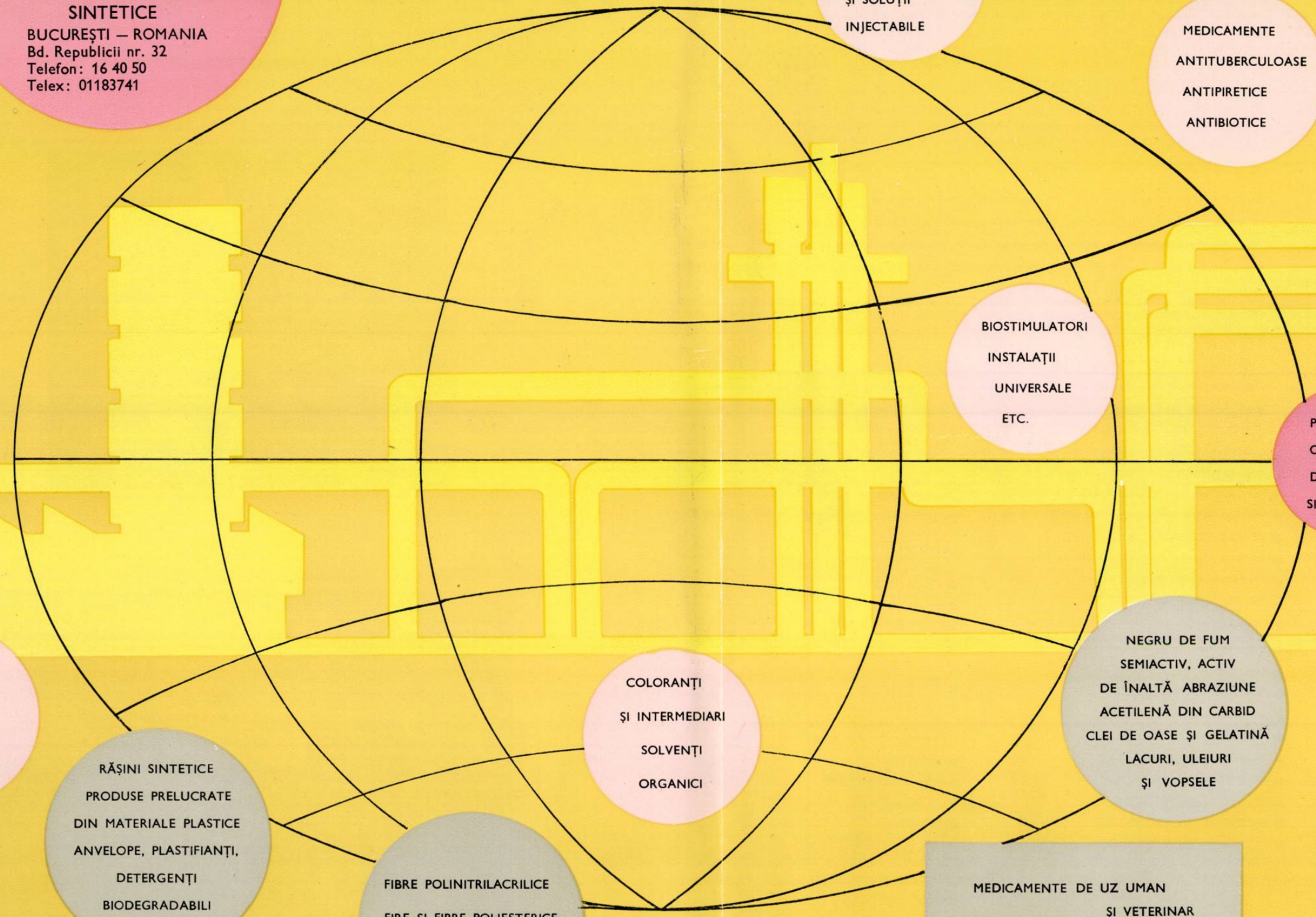
ACID BENZOIC
BENZOAT DE SODIU
ACID SALICILIC ȘI
BIOXID DE CARBON

INSTALAȚII
DE CONDIȚIONARE
MEDICAMENTE
ȘI SOLUȚII
INJECTABILE

MEDICAMENTE
ANTITUBERCULOASE
ANTIPIRETICE
ANTIBIOTICE

BIOSTIMULATORI
INSTALAȚII
UNIVERSALE
ETC.

PRODUSE
ORGANICE
DE
SINTEZĂ



FIBRE CHIMICE:
POLIAMIDICE
($NYLON_6$)
REȚELE—CORD

RĂȘINI SINTETICE
PRODUSE PRELUCRATE
DIN MATERIALE PLASTICE
ANVELOPE, PLASTIFIANȚI,
DETERGENȚI
BIODEGRADABILI

COLORANȚI
ȘI INTERMEDIARI
SOLVENȚI
ORGANICI

FIBRE POLINITRILACRILICE
FIRE ȘI FIBRE POLIESTERICE
FIRE ȘI FIBRE CELULOIDICE

NEGRU DE FUM
SEMIACTIV, ACTIV
DE ÎNALTĂ ABRAZIUNE
ACETILENĂ DIN CARBID
CLEI DE OASE ȘI GELATINĂ
LACURI, ULEIURI
ȘI VOPSELE

MEDICAMENTE DE UZ UMAN
ȘI VETERINAR
PRODUSE DE SINTEZĂ
VITAMINE, SULFAMIDE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICĂ, COLORANȚI ȘI LACURI

Întreprinderea de antibiotice

IAȘI — Str. VALEA LUPULUI — Telefon: 1.48.30
MUNICIPIUL IAȘI

Întreprinderea de antibiotice—Iași, realizează o gamă variată de antibiotice și derivați, vitamine, hormoni, unguente și supozitoare pentru uz uman și uz zooveterinar.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active, — al stabilității lor în timp. Aceasta garantează eficacitatea terapeutică a produselor fabricate. Datorită calităților, medicamentele realizate de întreprinderea de antibiotice—Iași, sînt apreciate în străinătate, ele fiind exportate în prezent în peste 30 de țări din Europa, America de Sud, Asia etc.

Dintre produsele pentru export, menționăm:

- PENICILINĂ G. (SARE DE POTASIU)
- PENICILINĂ V. (FENOXIMETIL PENICILINA)
- TETRACICLINĂ BAZĂ
- TETRACICLINĂ CLORHIDRAT
- ERITROMICINĂ BAZĂ
- GRIZEOFULVINA
- STREPTOMICINA
- MOLDAMIN
- EFITARD
- TRIPEDIN
- AMPICILIN FLAC. ȘI VRAC
- METICILIN
- OXACILIN FLAC. ȘI VRAC
- ERITROMICINĂ LACTOBIONAT
- SOLVOCILIN I.M. ȘI I.V.
- PROPIONIL ERITROMIC NĂ
- ACID AMINOCAPROIC SUBSTANȚĂ

Unguente printre care:

- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT
- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT ȘI HIDROCORTIZON
- DECADERM
- TUMIZON
- FENILBUTAZONĂ
- CORTIZON
- CORNEMIN
- BENTODERM
- HEMORZON ETC.

Supozitoare printre care:

- ACALOR
- AMINOFENAZONĂ
- LIZADON
- NIZOTIN
- ALGOCALMIN ETC.

DEZVOLTAREA PE CARE O CUNOAȘTE ÎNTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE — IAȘI, VA PERMITE ÎMBOGĂȚIREA PALETEI SALE DE PRODUSE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Produce:

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

POLICLORURA DE VINIL OLTVIL® Tip dry — blend cu diferite k-wert
OLTVIL S 60—D, S 64—D, S 67—D S 70—D, S 72—D

INSECTICIDE

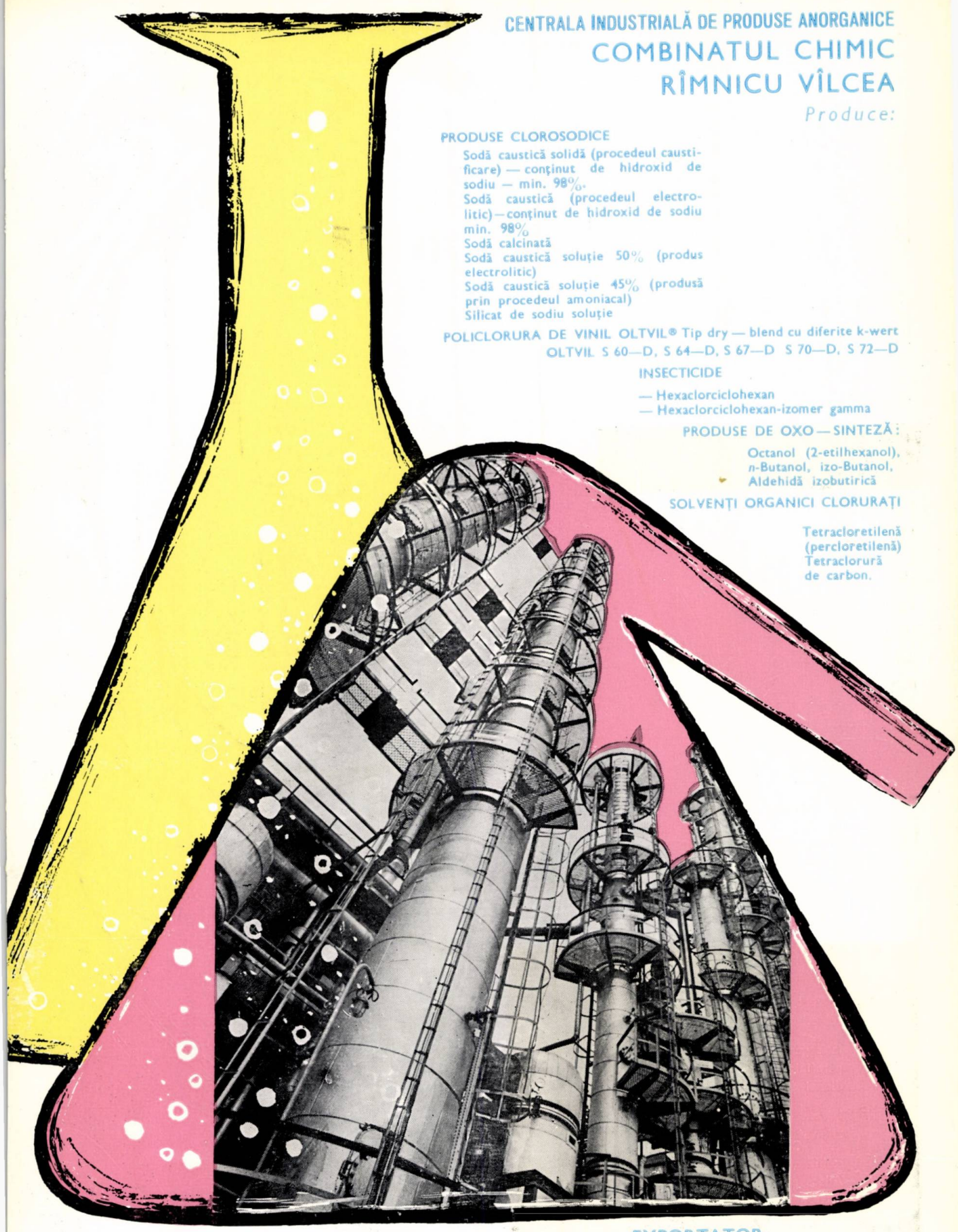
— Hexaclorciclohexan
— Hexaclorciclohexan-izomer gamma

PRODUSE DE OXO — SINTEZĂ:

Octanol (2-etilhexanol),
n-Butanol, izo-Butanol,
Aldehidă izobutirică

SOLVENȚI ORGANICI CLORURAȚI

Tetracloretilenă
(percloretilenă)
Tetraclorură
de carbon.



PRODUCĂTOR:

Combinatul Chimic Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ◇ Telex: 018416

EXPORTATOR:

CHIMIMPORT — BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16.06.36 ◇ Telex: 184—185

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ȘI PETROCHIMIE — PLOIEȘTI

combinatul petrochimic pitesti

acrilonitril

un produs cu înalte calităţi, la nivel mondial, este intens utilizat la fabricarea fibrelor sintetice şi a cauciucului nitrilic.

Informații detaliate obțineți la:
COMBINATUL PETROCHIMIC-PITEȘTI
Șos. Giurgiului nr. 127, jud. Argeș
Telefon: 32.049 • Telex: 018236; 018248
ROMÂNIA

E 1HH6

8

AUGUST 1973 ✦ VOL. 24 ✦ 585—672 ✦ BUCUREȘTI—ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

24(8)585—672(1973)

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAȘ

centrala industrială de îngrășăminte chimice

realizează prin unitățile sale produse de calitate, care asigură o productivitate înaltă în agricultură

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAȘ	Oraș Făgăraș	Județul Brașov
COMBINATUL CHIMIC VICTORIA	Oraș Victoria	Județul Brașov
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE TÎRGU MUREȘ	Municipiul Tîrgu Mureș	Județul Mureș
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE TURNU MĂGURELE	Municipiul Turnu Măgurele	Județul Teleorman
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE PIATRA NEAMȚ	Comuna Roznov	Județul Neamț
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE SLOBOZIA	Oraș Slobozia	Județul Ialomița
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE ARAD	Municipiul Arad	Județul Arad
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE VALEA CĂLUGĂREASCĂ	Comuna Valea Călugărească	Județul Prahova
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI	Comuna suburbană Năvodari Municipiul Constanța	Județul Constanța
COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA	Comuna Işalnița	Județul Dolj

Nr. 8
AUGUST
VOL. 24
1 9 7 3

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

* * *	585—587	23 August — marea sărbătoare a eliberării României
N. CALCIU și C. ANDREI	588—591	Optimizarea parametrilor principali ai procesului de obținere a acidului tereftalic prin disproporționarea benzoatului de potasiu
N. BĂRBULESCU și A. NICOLAE	592—596	Studii în seria triciclo(7.3.1.$0^{2,7}$)tridecanilor. I. Stereochimia oximării unor triciclo(7.3.1.$0^{2,7}$) tridecan-13-onă
M. OLTEANU și S. BIRER	597—600	Studii asupra temperaturii de inversare a fazelor emulsiilor stabilizate cu agenți de suprafață neionici
V. CRISTESCU	601—602	Pelox, un nou medicament antireumatic românesc-extract lichid izotonizat din nămol de Techirghiol
M. CSATT, GH. VĂSARU și P. GHEȚE	603—605	Metode de conversie a metanului
E. PERȚE, M. STRĂJESCU, M. BIRO, L. CZEGLEDI și C. GHIARĂ	606—609	Aprecieri asupra formării și comportării platinatului de calciu
E. DUTKAI	610—616	Proiectarea reactoarelor catalitice în strat fix
A. NEMEȘ	617—619	Procedeu și aparat pentru determinarea expeditivă, în serie, a solubilității substanțelor solide în lichide după metoda sintetică
L. CRĂCIUNESCU	620—624	Difuziunea ionilor agresivi prin gelurile formate la coroziunea pietrei de ciment
E. ROMAN	625—629	Mecanismul de acțiune a inhibitorilor de coroziune. II. Inhibitori pasivatori
G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, F. VASILIU, E. POPESCU și N. POPESCU-POGRION	630—634	Încercări de rezistență la coroziune sub sarcină pe oțeluri inoxidabile austenitice în mediu apos controlat

CHIMIE ANALITICĂ

GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU și B. GAIVORONSCHI	635—638	Studiul spectrofotometric al reacției molibdenului (VI) cu 4-galloilpirogalol
C. MANOLIU, B. TOMI, A. DĂESCU și F. PETRUC	639—640	Încercări de dozare a conținutului total de bioxid de siliciu din soluțiile de silicat de sodiu prin spectrofotometrie de absorbție atomică
I. SUCIU, M. TOMESCU și V. PĂRĂUȘANU	641—642	Analiza cromatografică în fază de vapori a produșilor ce rezultă în procesul de transesterificare a metacrilatului de metil cu alcool *n*-butilic
G. E. BAIULESCU și P. C. MĂRCUȚĂ	643—646	4 (4-Aminofenilazo)-1-fenil-3-metil-pirazol-5-ona ca reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a SO_2 atmosferic
S. POPESCU și R. PASCALIDE	647—648	Determinarea polarografică a acidului benzoilbenzoic
ȘT. ENACHE	648—651	Cercetări în domeniul controlului de calitate al steroizilor. I
C. RIZESCU, F. TIUTIU și V. POPESCU	652—654	Studiul analitic privind stabilitatea unor medicamente condiționate sub formă de capsule gelatinoase

CRONICĂ
591, 629, 655

RECENZII
616, 658

PROGRESE ÎN CHIMIE
659

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
663

DOCUMENTARE
669

CONTENTS

* * *

Editorial 585

N. CALCIU, C. ANDREI

The Optimizing of the Main Parameters of the Terephtalic Acid Obtention Process by Disproportioning of the Potassium Benzoate 588

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE

Studies in the Series of Ticyclo (7.3.1.0^{2,7}) tridecanes. I. The Stereochemistry of the Oximation of Some Tricyclo (7.3.1.0^{2,7} tridecane-13-ones) 592

M. OLTEANU, S. BIRER

Studies concerning the Phase Inversion Temperature of the Emulsions Stabilised with Active Non-Ionic Surfactants 597

V. CRISTESCU

PELOX: A New Romanian Antirheumatic Drug; an Ionised Liquid Extract from Techirghiol Mud. 601

M. CSATT, GH. VĂSARU, P. GHEȚE

Methane Conversion Methods.... 603

E. PERȚE, M. STRĂJESCU, M. BIRO, L CZEGLEDI, C. GHIARĂ

Some Considerations concerning the Formation and Behaviour of the Calcium Platinate 606

E. DUTKAI

The Designing of Catalytic Reactors in Fixed Layer 610

A. NEMEȘ

A Technique and an Apparatus for the Rapid Serial Determination of the Solubility of Solid Substances in Liquids following the Synthetic Method.. 617

L. CRĂCIUNESCU

The Diffusion of Aggressive Ions through the Voids Formed at the Corrosion of Cement Stone 620

E. ROMAN

The Action Mechanism of Corrosion Inhibitors. II. Passivating Inhibitors 625

G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, F. VASILIU, E. POPESCU, N. POPESCU-POGRION

Corrosion Resistance Tests under Load on Stainless Austenitic Steels in Controlled Aqueous Medium 630

ANALYTICAL CHEMISTRY

GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, B. GAIVORONSCHI

A Spectrophotometric Study of the Reaction of Molybdenum (VI) with 4-Galloilpyrogallol 635

N. Calciu, C. Andrei: **The Optimizing of the Main Parameters of the Terephtalic Acid Obtention Process by Disproportioning of the Potassium Benzoate**

The laboratory installation as well as the main parameters affecting the terephtalic acid yield are presented as well as the experimental data on the basis of which the process has been statistically modelled. The methodology used in the modelling as well the significance tests on the basis of which the statistical hypotheses were checked are pointed out. The calculus required for solving these problems have been performed by means of an IBM 360 computer, in the FORTRAN programming language.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 588
D.C. 547.584

N. Bărbulescu, A. Nicolae: **Studies in the Series of Tricyclo (7.3.1.0^{2,7}) tridecanes. I. The Stereochemistry of the Oximation of Some Tricyclo (7.3.1.0^{2,7}) tridecane-13-ones**

The paper presents the results concerning the conformation of the oximes of some compounds of the type 2-hydroxi-8-R-tricyclo (7.3.1.0^{2,7}) tridecane-13-one where R = H or CH_3. The oximes obtained have been separated in the corresponding isomers which have been characterised by physical and chemical methods. A differentiation among the isomers could be observed by means of the R.M.N. spectra carried out in dimethylsulphoxide deuterate DMSO-d_6.
In the case of an isomer mixture, the proportion could be established between the two isomers by using the method of the magnetic nuclear resonance spectroscopy.

Rev. Chim. **24**, 1973 nr. 8, p. 592
D.C. 541.63:547.277.4

M. Olteanu, S. Birer: **Studies concerning the Phase Inversion Temperature of the Emulsions Stabilised with Active Non-Ionic Surfactants**

The phase inversion temperature (TIF) for the emulsions stabilised with non-ionic active surfactants of the type $C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4O)_n$-H has been determined from the variation of phase volume with temperature. The influence on TIF was followed of the nature of the oleous phase, oil mixture, variation in the ratio between the phases and the mixture of active non-ionic agent mixture. It has been found that TIF is so much the higher as the etoxylation degree of the emulsifier is higher and in general little depends on the ratio of the volumes between the two phases. In the case of an oil mixture, TIF can be determined from the TIF values of the emulsions prepared with each oil following a simple relation. In the case of emulsions prepared with an emulsifier mixture, TIF cannot be calculated from the values for the emulsions prepared with each surfactant separately, being always higher than their arithmetic mean.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 597
D.C. 66.063.61:661.185.4

E. Perţe, M. Străjescu, M. Biro, L. Czegledi, C. Ghiară: **Some Considerations concerning the Formation and Behaviour of the Calcium Platinate**

The recovery of platinum losses from the Pt/Pt−Rh catalysts used in ammonia oxidation in the azotic acid fabrication process represents an important problem of inorganic chemical industry. The most effective method of recovering these platinum losses uses the calcium oxide as catching material.
The paper contains the results obtained from a study concerning the reac tion taking place between calcium oxide and platinum starting from different reaction partners. The reaction mechanism was deduced following a thermic study whereas the X-ray diffraction method has been used for determining the structure of the products formed. The formation of the calcium platinate, Ca_4PtO_6, which at diffe. rent temperatures decomposes gradually in $3CaO \cdot Pt \cdot O_2$ and $CaO \cdot PtO_2$ has been rendered obvious-

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 606
D.C. 66.097.3:661.53:661.892.004.86

E. Dutkai: **The Designing of Catalytic Reactors in Fixed Layer**

One presents an analytical solution of the differential equation system with partial derivates of the second order which defines a catalytic reactor in fixed layer in transport regime with total displacement dispersed axially and radially of the mass and heat. Rigorous limit conditions have been used. The reaction speed equation is approximated by a linear expression as a function of conversion and temperature.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 610
D.C. 66.023.23.001.13

E. Roman: **The Action Mechanism of Corrosion Inhibitors. II. Passivating Inhibitors**

The action mechanism of passivating inhibitors, as well as the main factors — flowing speed, pH, aeration, concentration and type of aggressive ions in the corrosive medium etc. — which determine the way of acting on the corrosion speed are presented.
The principal passivating inhibitors and their possible utilization are pointed out.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 625
D.C. 620.197.3

C. MANOLIU, B. TOMI, A. DĂESCU, F. PETRUC
Determination Tests of the Total Silicium Dioxide in the Sodium Silicate Solutions by Atomic Absorption Spectrometry 639

I. SUCIU, M. TOMESCU, V. PĂRĂUȘANU
The Chromatographic Analysis in Vapour Phase of the Products Resulting in the Transesterification Process of Methylmetacrylate with n-Butylic Alcohol 641

G. E. BAIULESCU, P. C. MĂRCUȚĂ
The 4 (4-Aminophenylazo)-1-phenyl-3-methyl-pyrazol-5-one as a Reactant for the Spectrophotometric Determination of Atmospheric SO_2 643

I. POPESCU, R. PASCALIDE
The Polarographic Determination of the Benzoil-Benzoic Acid 647

ST. ENACHE
Research in the Field of Steroid Quality Control 648

F. TIUTIU, C. RIZESCU
An Analytical Study concerning the Stability of Some Drugs Conditioned as Gelatinous Capsules 652

G. Mîndru, A. Munteanu, F. Vasiliu, E. Popescu, N. Popescu-Pogrion: **Corrosion Resistance Tests under Load on Stainless Austenitic Steels in Controlled Aqueous Medium**

The paper contains the results of research work concerning the corrosion behaviour under load in aqueous medium of some stainless austenitic steels of practical interest for the nuclear technics such as: CCNM V 878, CCNM V 1036, 1X18H10T.
The influence was studied of the carbon content and of the thermic sensitizing treatment on the corrosion under load and it has been found that in the case of unstabilized and sensitized steels, the increase in carbon content augments the susceptibility to corrosive fissuring under load.
The paper also aimed at revealing the morphology and structure of the oxide film formed on tensioned samples.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 630
D.C. 620.197:669.14.018.8

Gr. Popa, V. Dumitrescu, N. Dumitrescu, B. Gaivoronschi: **A. Spectrophotometric Study of the Reaction of Molybdenum (VI) with 4-Galloilpyrogallol**

The paper deals with a spectrophotometric study of the reaction of Mo(VI) with 4-galloilpyrogallol (2,3,4,-3; 3; 4'5'-hexahydroxibenzophenone in aqueous solution.
The reactant forms with Mo (VI) a yellow complex in acid medium (pH = 3.75—6.15). At an optimum pH of 5.42 and a wave length of 420 nm, Mo (VI) can be determined between the concentration limits of 1—20 $\mu g/cm^3$. The molar extinction coefficient is 14384.
The instability constant obtained by the method of the Job non-isomolar series is $2.42-10^{-8}$, and the combination ratio molybdenum/reactant is 1/2.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 635
D.C. 543.42.062:546.774

G. E. Baiulescu, P. C. Mărcuță: **The 4 (4-Aminophenylazo)-1-phenyl-3-methyl-pyrazo 5-one as a Reactant for the Spectrophotometric Determination of Atmospheric SO_2**

The use of this reactant in order to determine by a spectrophotometric method the atmospheric SO after its previous retention in a sodium tetrachloromercuriate solution is suggested. The optimum working conditions are established as concerns the pH, the concentration of formic aldehyde, ethanol, dye and on this basis it is shown that SO_2 quantities comprised between 0 and 2.75 μg/ml and between 0.15 and 3.85 μg/ml can be determined.
The combination molar ratio, the instability constant, the time-stability of the compound are presented as well as the possibilities of avoiding some interferences with other atmospheric polluents.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 643
D.C. 543.42.062:546.224.31

СОДЕРЖАНИЕ

* * *
Передовая статья 585

Н. КАЛЧИУ, К. АНДРЕЙ
Оптимизация основных параметров процесса получения терефталевой кислоты путем диспропорционирования бензоата калия .. 588

Н. БЭРБУЛЕСКУ, А. НИКОЛАЕ
Изучение в серии трицикло (7.3.1.$0^{2,7}$) тридеканов. I. Стереохимия оксимирования ряда трицикло (7.3.1.$0^{2,7}$) тридекана-13 592

М. ОЛТЯНУ, С. БИРЕР
Изучение по инверсионной температуре фаз эмульсий стабилизированных поверхностными, активными, нейоноленными агентами 597

В. КРИСТЕСКУ
ПЕЛОКС, новый противоревматический румынский медикамент 601

М. КСАТТ, Г. ВЭСАРУ, П. ГЕЦЕ
Методы конверсии метана 603

Е. ПЕРЦЕ, М. СТРЭЖЕСКУ, М. БИРО, Л. СЕГЛЕДИ, К. ГЯРЭ
Об образовании и поведении платината кальция 606

Е. ДУТКАЙ
Проектирование каталитических реакторов в неподвижном слое 610

Н. Калчиу, К. Андрей: **Оптимизация основных параметров процесса получению терефталвой кислоты путем диспропорционирования бензоата калия**

Приводится лабораторное устройство и основные параметры которые влияют на выход терефталевой кислоты, а также полученные опытные данные на основание которых статистически моделировали этот процесс. Указывается методология применяемая при моделировании, а также многозначительные тесты на которых основывалась проверка статистических гипотезов. Расчеты необходимые для решения этих задач были проведены на счетной машине IBM 360 по системе программирования ФОРТАН.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 588
Д.К. 547.584

Н. Бэрбулеску, А. Николае: **Изучение в серии трицикло (7.3.1.$0^{2,7}$) тридеканов. I. Стереохимия оксимирования ряда трицикло (7.3.1.$0^{2,7}$) тридекана-13**

В работе приводятся результаты по конформации оксимов ряда соединений типа 2-гидрокси-8-R-трицикло (7.3.1.$0^{2,7}$) тридекана-13-где R=H или CH_3. Полученные оксимы были разделены на соответствующие изомеры, которые были охарактеризованы физико-химическими методами, различие между изомерами можно было наблюдать при помощи спектров ЯМР проведенных в диметильсульфоксид деутерате DMSO-d6. В случае смеси изомеров можно было установить пропорцию между обоими изомерами применяя метод спектроскопии ядерномагнитного резонанса.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 592
Д.К. 541.63:547.288.4

М. Олтяну, С. Бирер: **Изучение по инверсионной температуре фаз эмульсий стабилизированных поверхностными, активными, неионоленными агентами**

Определили инверсионную температуру фаз (ИТФ) для эмульсий стабилизированных поверхностными, неионоленными агентами типа $C_{12}H_{25}$—O—$(C_2H_4O)_n$—H из изменения объема фаз с температурой. Наблюдали влияние на ИТФ рода маслянистой фазы, смеси масел, изменение отношения между фазами и смеси активных неионоленных агентов. Нашли что ИТФ настолько выше насколько степень этоксилирования эмульгатора больше и вообще мало зависит от отношения объемов между двумя фазами. В случае смеси масел, можно определить ИТФ из величин ИТФ эмульсий приготовленных с каждым маслом в отдельности по простому отношению. В случае эмульсий приготовленных со смесью эмульгаторов, ИТФ нельзя вычислить из величин эмульсий приготовленных отдельно с каждым активным агентом, т.к. она всегда больше чем их среднее арифметическое значение.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 597
Д.К. 66.063.61:661.185.4

А. НЕМЕШ

Способ и аппарат для скоростного определения растворимости в серии твердых веществ в жидкости синтетическим методом 617

Л. КРЭЧУНЕСКУ

Диффузия агрессивных ионов в гелях образуемых при коррозии цементного камня 620

Е. РОМАН

Механизм действия ингибиторов коррозии II. Инхибиторы пассиваторы 625

Г. МЫНДРУ, А. МУНТЯНУ, Ф. ВАСИЛИУ, Е. ПОПЕСКУ, Н. ПОПЕСКУ-ПОГРИОН

Испытание на коррозиевоустойчивость под нагрузкой на аустенитовых нержавеющих сталях в контролируемой водной среде.. 630

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГР. ПОПА, В. ДУМИТРЕСКУ, Н. ДУМИТРЕСКУ Б. ГАЙВОРОНСКИ

Спектрофотометрическое изучение реакции молибдена (VI) с 4-галлоилпирогалолом 635

К. МАНОЛИУ, Б. ТОМИ, А. ДЭЕСКУ, Ф. ПЕТРУК

Испытания по дозированию общего содержания двуокиси кремния из растворов силиката натрия путем атомной абсорбционной спектрометрии 639

И. СУЧИУ, М. ТОМЕСКУ, В. ПЭРЭУШАНУ

Хроматографический анализ в паровой фазе продуктов которые получаются в процессе трансэтерификации метилметакрилата с n-бутиловым спиртом 641

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, П. К. МЭРКУЦЭ

4(4-Аминофенилазо)-I-фенил-3-метил-пиразол-5- в качестве реактива для спектрофотометрического определения атмосферного SO_2 643

И. ПОПЕСКУ, Р. ПАСКАЛИДЕ

Полярографический метод определения бензоил-бензойной кислоты 647

ШТ. ЕНАКЕ

Исследования в области контроля качества стероидов I 648

К. РИЗЕСКУ Ф. ТИУТИУ, В. ПОПЕСКУ

Аналитическое изучение стабильности ряда медикаментов кондиционированных в виде желатинистых капсуль 652

Е. Перце, М. Стрэжеску, М. Биро, Л. Сегледи, К. Гярэ: **Об образовании и поведении платината кальция**

Восстановление потерь платины из катализаторов Pt (Pt—Rh, применяемых при окислении аммиака в процессе производства азотной кислоты, представляет важный вопрос в промышленности неорганической химии. Для наиболее эффективного способа по восстановлению этих потерь из платины, применяется в качестве улавливающего материала, окись кальция. Настоящая работа содержит результаты полученные после изучения проведенного над реакцией которая имеет место между окисью кальция и платиной, начиная с различных партнеров реакции. Механизм реакции был выведен после термического изучения, а для определения структуры образовавшихся продуктов, применяли метод диффракции лучами X. Выявили образование платината кальция, Ca_3PtO_6, который при различных температурах разлагается, постепенно, в $3CaO \cdot Pt$ и $CaO \cdot PtO_2$.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 606
Д.К. 66.097.3:661.53:661..892.004.86

Е. Дуткай: **Проектирование каталитических реакторов в неподвижном слое.**

Приводится аналитическое решение системы дифференциальных уравнений с частичными производными второго порядка которые определяют каталитический реактор в неподвижном слое в режиме транспортировки с общим дисперсионным осевым и радиальным передвижением массы и теплоты. Применяли предельные строгие условия. Уравнение реакционной скорости приноровлено линеиным выражением в зависимости от конверсии и температуры.

Rev, Chim. 24, 1973, nr. 8, p. 610
Д.К. 66.023-23.001.13

Е. Роман: **Механизм действия ингибиторов коррозии II. Ингибиторы пассиваторы**

Приводится механизм действия ингибиторов пассиваторов и основных факторов-скорость течения, pH, аэрация, концентрация и тип агрессивных ионов в коррозийоной среде итд.— которые определяют способ действия на коррозионную скорость.
Указываются основные ингибиторы пассиваторы и возможности их использования.

Rev. Chim. 24, 1973, nr. 8, p. 625
Д.К. 620.197.3

Г. Мындру, А. Мунтяну, Ф. Василиу, Е. Попеску, Н. Попеску-Погрион: **Испытание на коррозиеустойчивость под нагрузкой на аустенитовых нержавеющих сталях в контролируемой водной среде**

Работа содержит результаты исследований по поведению при коррозии под нагрузкой, в водной среде, аустенитовых нержавеющих сталей, имеющих практический интерес для ядерной техники как: CCNM V 878, CCNM V 1036, IX 18H IOT Изучали влияние содержания углерода и термической обработки по чувствительности на коррозию под нагрузкой и констатировали, что в случае нестабилизированных и чувствительных сталей, увеличение содержания углерода, повышает восприимчивость к образованию коррозийных трещин под нагрузкой. В работе преследовали также, выявление морфологии и структуры окислительной пленки, образовавшейся при напряжении на пробах.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 630
Д.К. 620.197:669.14.018.8

Гр. Попа, В. Думитреску, Н. Думитреску, Б. Гайворонски: **Спектрофотометрическое изучение реакции молибдена** (VI) **с 4-галлоилпирогалолом**

В работе занимаются спектрофотометрическим изучением реакции Mo (VI) с 4-галлоилпирогалолом (2,3,4—3; 3; 4' 5'— гексагидрокси бензофенона в водном растворе.
Реактив образует с Mo (VI) желтое соединение в кислотной среде (pH = 3,75—6,15). При оптимальном pH в 5,42 и длине волны в 420 nm, можно определить Mo (VI) между пределами концентрации 1—20 $\mu g/cm^3$ Молярный коэффициент экстинции равен 14384. Константа неустойчивости полученная методом неизомолярных серий Жоба равна $2,42—10^{-8}$, а отношение комбинирования молибден реактив равен 1/2.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 635
Д.К. 543.42.062:546.774

Г. Е. Баюлеску, П. К. Мэркуцэ: 4 (4-**Аминофенилазо)-1-фенил-3-метил-пиразол-5- в качестве реактива для спектрофотометрического определения атмосферного SO_2**

Предлагается применение этого реактива с целью определения спектрофотометрическим методом атмосферного SO_2 после предварительного задержания его в растворе тетрахлорртутного натрия. Устанавливаются оптимальные условия работы в отношении pH, концентрация формальдегида, краситель, на основе которых указывается, что можно определить количества SO_2 содержащихся между 0 и 2,75 $\mu g/ml$ и между 0,15 и 3,85 $\mu g/ml$.
Приводится также молярное отношение по комбинированию, постоянная по неустойчивости, устойчивость соединения во времени, а также возможности избежания ряда интерференций с другими атмосферными загрязнителями.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 643
Д.К. 543.42.062:546.224—31

INHALT

* * *

Leitartikel 585

N. CALCIU, C. ANDREI

Optimalgestaltung der Hauptparameter des Herstellungsprozesses der Terephthalsäure durch Disproportionierung des Kaliumbenzoats 588

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE

Untersuchungen in der Serie der Trizyklo $(7.3.1.0^{2,7})$-Tridekane .I. Stereochemie der Oximierung einiger Trizyklo $(7.3.1.0^{2,7})$-Tridekan-13-One 592

M. OLTEANU, S. BIRER

Untersuchung der Temperatur der Phasenumkehrung der, mit nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln stabilisierten Emulsionen 597

V. CRISTESCU

PELOX, ein neues rumänisches Antirheumamittel-Ein isotonisch flüssiger Extrakt aus den Schlam von Techirghiol .. 601

M. CSATT, GH. VĂSARU, P. GHEȚE

Methoden der Methankonversion .. 603

E. PERȚE, M. STRĂJESCU, M. BIRO, L. CZEGLEDI, C. GHIARĂ

Einschätzungen in bezug auf die Bildung und das Verhalten des Kalziumplatinats 606

E. DUTKAI

Entwurf katalytischer Reaktoren mit fester Schicht 610

A. NEMEȘ

Verfahren und Gerät zur serienweisen Schnellbestimmung der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten nach der synthetischen Methode 617

L. CRĂCIUNESCU

Diffusion aggressiver Ionen durch die, im Zementstein, infolge von Korrosion gebildeten Gels 620

E. ROMAN

Wirkungsweise der Korrosionsinhibitoren (II) Passivierende Inhibitoren 625

G. MÂNDRU, A. MUNTEANU, F. VASILIU, E. POPESCU, N. POPESCU-POGRION

Versuche der Korrosionsfestigkeit belasteter, rostfreier Austenitstähle in kontrolliertem wässrigem Medium..... 630

N. Calciu, C. Andrei: **Optimalgestaltung der Hauptparameter des Herstellungsprozesses der Terephthalsäure durch Disproportionierung des Kaliumbenzoats**

Die Laboranlage und die Hauptparameter, die den Ausstoss an Terephthalsäure beeinflussen, sowie die erzielten Versuchsdaten werden dargelegt, mit deren Hilfe der Prozess mathematisch modelliert wurde. Beschrieben werden ferner die Modellierungsweise und die Teste, auf deren Grundlage die statistischen Hypothesen überprüft wurden. Die zur Lösung dieser Probleme notwendigen Berechnungen wurden mit einem Automatrechner IBM 360 nach der Programmierungssprache FORTRAN durchgeführt.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 588
D.K. 547.584

N. Bărbulescu, A. Nicolae: **Untersuchungen in der Serie der Trizyklo $(7.3.1.0^{2,7})$-Tridekane .I. Stereochemie der Oximierung einiger Trizyklo $(7.3.1.0^{2,7})$-Tridekan-13-One**

Die Arbeit umfasst die Ergebnisse in bezug auf die Untersuchung der Beschaffenheit der Oxime einiger Verbindungen vom Typ 2-Hydroxy-8-R-Trizyklo$(7.3.1.0^{2,7})$-Tridekan-13-On, in welchem Fall R = H oder CH_3 ist. Die erzielten Oxime wurden in entsprechende Isomere abgesondert, die durch physikalische und chemische Methoden kennzeichnet wurden. Eine Unterschiedlichkeit zwischen den Isomeren konnte mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektren nachgewiesen werden, die in deuteriertem Dimethylsulfoxyd DMSO-d_6 vorgenommen wurden. Im Falle eines Isomergemisches konnte das Verhältnis zwischen den beiden Isomeren durch das Verfahren der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie ermittelt werden.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 592
D.K. 541.63:547.288.4

M. Olteanu, S. Birer: **Untersuchung der Temperatur der Phasenumkehrung der, mit nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln stabilisierten Emulsionen**

Aus der Veränderung des Phasenvolumens zur Temperatur wurde die Phasenumkehrungstemperatur für Emulsionen vom Typ $C_{12}H_{25}—O—(C_2H_4O)n$-H ermittelt, die mit nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln stabilisiert wurden. Es wurde der Einfluss der Beschaffenheit der Ölphase, des Ölgemisches, der Veränderung des Verhältnisses zwischen den Phasen und des Gemisches nichtionischer oberflächenaktiver Mittel auf die Phasenumkehrungstemperatur verfolgt. So wurde festgestellt, dass diese Temperatur umso höher ist, als der Etoxylierungsgrad des Emulgators grösser ist und im allgemeinen nur in geringem Masse vom Volumenverhältnis der beiden Phasen abhängt. Im Falle eines Ölgemisches kann die Phasenumkehrungstemperatur durch eine einfache Relation aus den Werten dieser Temperatur der einzeln, mit jedem dieser Öle bereiteten Emulsionen abgeleitet werden. Handelt es sich um Emulsionen, die aus einem Emulgatorengemisch gebildet wurden, kann die Phasenumkehrungstemperatur nicht aus den Werten für die, mit jedem einzelnen aktiven Mittel bereiteten Emulsionen berechnet werden. Sie ist jedoch immer grösser als der arithmetische Durchschnitt derselben.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 597
D.K. 66.063.61:661.185.4

E. Perțe, M. Străjescu, M. Biro, L. Czegledi, C. Ghiară: **Einschätzungen in bezug auf die Bildung und das Verhalten des Kalziumplatinats**

Die Rückgewinnung der Platinverluste aus den Pt/Pt—Rh—Katalysatoren, die zur Oxydation des Ammoniaks in der Salpetersäureherstellung verwendet werden, stellt ein wichtiges Problem der anorganischen Chemie dar. Das wirksamste Verfahren zur Rückgewinnung dieser Platinverluste, verwendet als Abfangungsmittel Kalziumoxyd. Die Verfasser nahmen Untersuchungen in bezug auf die Reaktion zwischen Kalziumoxyd und Platin vor, wobei von verschiedenen Reaktionspartnern ausgegangen wurde. Der Reaktionsvorgang wurde durch eine thermische Untersuchung abgeleitet, für die Strukturbestimmung der gebildeten Erzeugnisse wurde die Methode der Röntgenstrahlbeugung angewandt. Es wird die Bildung des Kalziumplatinats Ca_4PtO_6 erläutert, das bei verschiedenen Temperaturen sich allmählich in $3CaO \cdot PtO_2$ und $CaO \cdot PtO_2$ zersetzt.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 606
D.K. 66.097.3:661.53.661.892.004.86

E. Dutkai: **Entwurf katalytischer Reaktoren mit fester Schicht**

Es wird eine analytische Lösung des Systems der Differentialgleichungen mit partiellen Differentialquotienten zweiter Ordnung dargelegt, die einen katalytischen Reaktor mit fester Schicht für Massen- und Wärmeübertragung mit vollständiger, dispergierter, axialer und radialer Versetzung deffinieren. Es wurden streng begrenzte Bedingungen angewandt. Die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch einen linearen Ausdruck im Verhältnis zur Konversion und Temperatur approximiert.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 610
DK 66.023.23.001.13

E. Roman: **Wirkungsweise der Korrosionsinhibitoren .II. Passivierende Inhibitoren**

Es wird die Wirkungsweise der passivierenden Inhibitoren sowie die Hauptfaktoren — Fliessgeschwindigkeit, pH, Entlüftung, Konzentration und Art der aggressiven Ionen im Korrosionsmedium usw. dargelegt, die die Einwirkungsweise auf die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflussen. Es werden die wichtigsten passivierenden Inhibitoren und deren Anwendungsmöglichkeiten beschrieben.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 8, p. 625
DK 620.197.3

ANALYTISCHE CHEMIE

GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, B. GAIVORONSCHI

Spektrophotometrische Studie der Reaktion des Molybdäns (VI) mit 4-Galloilpyrogallol 635

C. MANOLIU, B. TOMI, A. DĂESCU, F. PETRUC

Dosierungsversuche des Gesamtgehalts an Siliziumbioxyd in Natriumsilikatlösungen durch atomare Absorbtionsspektrometrie 639

I. SUCIU, M. TOMESCU, V. PĂRĂUȘANU

Chromatographische Analyse in der Dampfphase der, beim Prozess der Transesterifizierung des Methylmetakrylats mit n-Buthylalkohol anfallenden Verbindungen 641

G. E. BAIULESCU, P. C. MĂRCUȚĂ

4(4-Aminophenylazo)-1-Phenyl-3-Methyl-Pyrazol-6-On als Reagenzmittel für den spektrophotometrischen Nachweis des SO_2 in der Atmosphäre..... 643

I. POPESCU, R. PASCALIDE

Polarographische Bestimmung der Benzoyl-Benzoesäure 647

ST. ENACHE

Forschungen im Bereich der Qualitätskontrolle der Steroide..... 648

F. TIUTIU, C. RIZESCU

Analytische Studie im Hinblick auf die Stabilität einiger konditionierten Arzneimittel in Form von Gelatineoblaten 652

G. Mândru, A. Munteanu, F. Vasiliu, E. Popescu, N. Popescu-Pogrion: **Versuche der Korrosionsfestigkeit belasteter, rostfreier Austenitstähle in kontrolliertem wässrigem Medium**

In der Arbeit werden die Forschungsergebnisse im Hinblick auf das Korrosionsverhalten rostfreier Austenitstähle in wässrigem Medium und unter Belastung dargelegt. Diese Stähle sind von praktischem Wert für die Kerntechnik und gehören den Marken CCNM V 878, CCNM V 1036 und 1X18H10T an. Es wurde der Einfluss des Kohlenstoffgehalts und der Wärmebehandlung für Oberflächenbeladung auf die Korrosion unter Belastung untersucht und die Feststellung gemacht, dass im Falle nichtstabilisierter und oberflächenbeladener Stähle, die Erhöhung des Kohlenstoffgehalts, die Empfindlichkeit gegenüber korrosiver Rissbildung unter Belastung erhöht. Die Verfasser versuchten ferner die Morphologie und Struktur des Oxydfilms auf belasteten Probekörpern zu erläutern.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 8, p. 630
D.K. 620.197:669.14.018.8

Gr. Popa, V. Dumitrescu, N. Dumitrescu, B. Gaivoronschi: **Spektrophotometrische Studie der Reaktion des Molybdäns (VI) mit 4-Galloilpyrogallol**

Die Reaktion des Mo(VI) mit 4-Galloilpyrogallol (2,3,4,-3; 3; 4'5') Hexahydroxy-Benzophenon in wässriger Lösung, wurde von den Verfassern einer Untersuchung unterzogen. Das Reagenzmittel bildet mit Mo(VI) eine gelbe Verbindung in saurem Medium (pH = 3,75—6,15). Bei einem optimalen pH von 5,42 und einer Wellenlänge von 420 mm kann das Mo(VI) innerhalb der Konzentrationsgrenzen von 1—20 $\mu g/cm^3$ bestimmt werden. Der Extinktionsmolarkoeffizient beträgt 14384. Die, durch die Jobsche Methode der nichtisomolaren Reihen ermittelte Instabilitätskonstante beträgt $2{,}42-10^{-8}$ und das Kombinationsverhältnis Molybdän/Reagenzmittel ist 1/2.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 8, p. 635
D.K. 543.42.062:546.774

G. E. Baiulescu, P. C. Mărcuță: **4(4-Aminophenylazo)-1-Phenyl-3-Methyl-Pyrazol-6-On als Reagenzmittel für den spektrophotometrischen Nachweis des SO_2 in der Atmosphäre**

Es wird empfohlen dieses Reagenzmittel für den Nachweis des SO_2 in der Atmosphäre durch die spektrophotometrische Methode anzuwenden. Vorangehend muss dieser Stoff in einer Lösung von Natriumtetrachlorquecksilber rückbehalten werden. Es werden die optimalen Arbeitsbedingungen in bezug auf pH, Konzentration des Formaldehyds, Äthanols und Farbstoffs festgelegt, auf deren Grundlage die SO_2-Menge innerhalb von 0 und 2,75 $\mu g/ml$ und innerhalb von 0,15 und 3,85 $\mu g/ml$ bestimmt werden kann. Ferner wird das Verbindungsmolarverhältnis, die Zeitstabilität der Verbindung und die Möglichkeit einer Verhinderung von Interferenzen mit anderen Luftverunreinigungen dargelegt.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 8, p. 643
D.K. 533.42.062:546.224—31

SOMMAIRE

* * *

Editorial 585

N. CALCIU, C. ANDREI

L'optimisation des principaux paramètres du processus d'obtention de l'acide téréphtalique par disproportionnement du benzoate de potassium..... 588

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE

Etudes dans la série tricyclo ($7.3.1.0^{2,7}$) tridécanes. I. La stéréochimie de l'oximation de certaines tricyclo ($7.3.1.0^{2,7}$) tridécane-13-ones 592

M. OLTEANU, S. BIRER

Etudes sur la température d'inversion des phases des émulsions stabilisées avec des agents actifs de surface non-ioniques 597

V. CRISTESCU

PELOX, un nouveau médicament antirhumatismal roumain-un extrait liquide isotonisée de la bone de Techirghiol 601

M. CSATT, GH. VĂSARU, P. GHEȚE

Méthodes de conversion du méthane 603

N. Calciu, C. Andrei: **L'optimisation des principaux paramètres du processus d'obtention de l'acide téréphtalique par disproportionnement du benzoate de potassium**

On présente l'installation de laboratoire et les principaux paramètres qui influencent le rendement en acide téréphtalique, ainsi que les données expérimentales obtenues, sur la base desquelles le processus a été statistiquement modélé. On indique la méthodologie utilisée dans le modelage, ainsi que les tests de signification qui se sont trouvés à la base de la vérification des hypothèses statistiques, les calculs nécessaires à la solution de ces problèmes étant effectués au moyen d'un calculateur IBM 360 dans le langage de programmation FORTRAN.

Rev. de Chim. **24.** 1973, nr. 8, p. 588
C.D. 547.584

N. Bărbulescu, A. Nicolae: **Etudes dans la série tricyclo ($7.3.1.0^{2,7}$) tridécanes. I. La stéréochimie de l'oximation de certaines tricyclo ($7.3.1.0^{2,7}$) tridécane-13-ones**

L'article présente les résultats concernant la conformation des oximes de certains composés du type 2-hydroxy-8-R-tricyclo ($7.3.1.0^{2,7}$) tridécane-13-one, où R = H ou CH_3. Les oximes obtenues ont été séparées dans les isomères respectifs, qui ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques. Une différenciation entre les isomères a pu être observée à l'aide des spectres R.M.N. effectués dans du diméthylesulfoxyde déutéré DMSO-d_6.
Dans le cas d'un mélange d'isomères, on a pu établir la proportion entre les deux isomères, en utilisant la méthode de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

Rev. Chim **24.** 1973, nr. 8, p. 592
C.D. 541.63:547.288.4

M. Olteanu, S. Birer: **Etudes sur la température d'inversion des phases des émulsions stabilisées avec des agents actifs de surface non-ioniques**

On a déterminé la température d'inversion des phases (TIF) pour les émulsions stabilisées avec des agents actifs de surface non-ioniques du type $C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4O)_{\overline{n}}-H$ à partir de la variation du volume des phases avec la température. On a suivi l'influence sur le TIF de la nature de la phase huileuse, du mélange d'huiles, la variation du rapport entre les phases et du mélange d'agents actifs non-ioniques. On a constaté que la TIF est d'autant plus élevée que le degré d'étoxylation de l'émulsifiant est plus grand et qu'elle dépend peu, en général, du rapport des volumes des deux phases. Dans le cas des émulsions préparées avec un mélange d'émulsifiants, la TIF ne peut pas être calculée à partir des valeurs pour les émulsions préparées avec chaque agent actif séparément, étant toujours plus grande que la moyenne arithmétique de celles-ci.

Rev. Chim. **24.** 1973,nr. 8, p. 597
C.D. 66.063.61;661.185.4

E. PERȚE, M. STRĂJESCU, M. BIROU, L. CZEGLEDI, C. GHIARĂ

Appréciations sur la formation et le comportement du platinate de calcium 606

E. DUTKAI

Etablissement des projets des réacteurs catalytiques en couche fixe..... 610

A. NEMEȘ

Procédé et appareil pour la détermination expéditive en série de la solubilité des substances solides en liquides selon la méthode synthétique 617

L. CRĂCIUNESCU

La diffusion des ions agressifs par les creux formés à la corrosion de la pierre de ciment 620

E. ROMAN

Le mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion. II. Inhibiteurs passivateurs 625

G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, F. VASILIU, E. POPESCU, N. POPESCU-POGRION

Essais de résistance à la corrosion sous charge de certains aciers inoxydables austénitiques en milieu aqueux contrôlé 630

CHIMIE ANALYTIQUE

GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, B. GAIVORONSCHI

Etude spectrophotométrique de la réaction du molybdène (VI) avec le 4-galloïl-pyrogallol 635

C. MANOLIU, B. TOMI, A. DĂESCU, F. PETRUC

Essais de dosage de la teneur totale en bioxyde de silicium des solutions de silicate de sodium par spectrométrie d'absorption atomique 639

I. SUCIU, M. TOMESCU, V. PĂRĂUȘANU

L'analyse chromatographique en phase de vapeurs des produits qui résultent du processus de transestérification du méthyl-métacrylate avec l'alcool n-butylique 641

G. E. BAIULESCU, P. C. MĂRCUȚĂ

La 4 (4-aminophénylazo)-1-phényl-3-méthyl-pyrazol-5-one comme réactif pour la détermination spectrophotométrique du SO_2 atmosphérique 643

I. POPESCU, R. PASCALIDE

La détermination polarographique de l'acide benzoïl-benzolique 647

ST. ENACHE

Recherches dans le domaine du contrôle de qualité des stéroïdes..... 648

F. TIUTIU, C. RIZESCU

Etude analytique concernant la stabilité de certains médicaments conditionnés sous forme de capsules gélatineuses 652

E. Perțe, M. Străjescu, M. Brio, L. Czegledi, C. Ghiară: **Appréciations sur la formation et le comportement du platinate de calcium**

La récupération des pertes de platine des catalyseurs de Pt/Pt-Rh, utilisés à l'oxydation de l'ammoniac, dans le processus de fabrication de l'acide azotique, constitue un problème important de l'industrie chimique inorganique. Le procédé le plus efficace pour la récupération de ces pertes de platine utilise l'oxyde de calcium comme matériel de captage.
L'article contient les résultats obtenus à la suite d'une étude effectuée sur la réaction qui a lieu entre l'oxyde de calcium et la platine, à partir de différents partenaires de réaction. Le mécanisme de réaction a été déduit au moyen d'une étude thermique et, pour déterminer la structure des produits formés, on a utilisé la méthode de diffraction des rayons X. On a mis en évidence la formation du platinate de calcium, Ca_3PtO_6, qui, à différentes températures, se décompose, graduellement, en $3CaO \cdot Pt \cdot O_2$ et $CaO \cdot PtO_2$.

Rev. Chim. **24.** 1973, nr. 8, p. 606
C.D. 66.097.3;661.53;661.892.004.86

E. Dutkai: **Etablissement des projets des réacteurs catalytiques en couche fixe**

On présente une solution analytique du système d'équations différentielles aux dérivées partielles de second ordre, qui définissent un réacteur catalytique en couche fixe, en régime de transport avec déplacement total, dispersé de façon axiale et radiale, de la masse et de la chaleur. On a utilisé des conditions limite rigoureuses. L'équation de la vitesse de réaction est approximée par une expression linéaire, en fonction de la conversion et de la température.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 8, p. 610
C.D.66.023.23.001.13

E. Roman: **Le mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion. II. Inhibiteurs passivateurs**

On présente le mécanisme d'action des inhibiteurs passivateurs, ainsi que les principaux facteurs — vitesse d'écoulement, pH, aération, concentration et type des ions agressifs du milieu corrosif etc. —, qui déterminent le mode d'action sur la vitesse de corrosion.
On indique les principaux inhibiteurs passivateurs et leurs possibilités d'utilisation.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 8, p. 625
C.D. 620.197.3

G. Mîndru, A. Munteanu, F. Vasiliu, E. Popescu, N. Popescu-Pogrion: **Essais de résistance à la corrosion sous charge de certains aciers inoxydables austénitiques en milieu aqueux contrôlé**

L'article contient les résultats de recherches concernant le comportement à la corrosion sous charge en milieu aqueux de certains aciers austénitiques inoxydables d'intérêt pratique pour la technique nucléaire tels que: CCNM V 878, CCNM V 1036,X18H10T.
L'influence de la teneur en carbone et du traitement thermique de sensibilisation sur la corrosion sous charge a été étudiée et il a été constaté que dans le cas des aciers non stabilisés et sensibilisés, l'augmentation de la teneur en carbone accroit la susceptibilité à la fissuration corrosive sous charge.
Un autre but de l'article était de mettre en évidence la morphologie et la structure du film d'oxyde formé sur des échantillons tensionnés.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 8, p. 630
C.D. 620.197;669.14.018.8

Gr. Popa, V. Dumitrescu, N. Dumitrescu, B. Gaivoronschi: **Etude spectro photométrique de la réaction du molybdène (VI) avec le 4-galloïlpyrogallol**

L'article s'occupe de l'étude spectrophotométrique de la réaction du Mo(VI) avec le 4-galloilpyrogallol (2,3,4,-3; 3; 4'5'-hexahydroxybenzophénone en solution aqueuse.
Le réactif forme avec le Mo (VI) un complexe jaune en milieu acide (pH = 3,75—6,15). A un pH optimum de 5,42 et une longueur d'onde de 420 nm, on peut déterminer le Mo(VI) entre les limites des concentrations 1—20 $\mu g/cm^3$.
Le coefficient molaire d'extinction est de 14384.
La constante d'instabilité obtenue par la méthode des séries non-isomolaires de Job est de 2,42—10 et le rapport de combinaison molybdène/réactif est de 1/2.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 8, p. 635
C.D. 543.42.062;546.774

G. E. Baiulescu, P. C. Mărcuță: **La 4 (4-aminophénylazo)-1-phényl-3-méthyl-pyrazol-5-one comme réactif pour la détermination spectrophotométrique du SO_2 atmosphérique**

On propose d'utiliser ce réactif en vue de déterminer par une méthode spectrophotométrique le SO_2 atmosphérique, après la rétention préalable de celui-ci dans une solution de tétrachloromercuriate de sodium. On établit les conditions optimums de travail en ce qui concerne le pH, la concentration d'aldéhyde formique, éthanol, colorant, sur la base desquelles on montre que l'on peut déterminer des quantités de SO_2 comprises entre 0 et 2,75 $\mu g/ml$ et entre 0,15 et 3,85 $\mu g/ml$.
On présente également le rapport molaire de combinaison, la constante d'instabilité, la stabilité du composé dans le temps, ainsi que les possibilités d'éviter certaines interférences avec d'autres polluants atmosphériques.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 8, p. 643
C.D. 543.42.062;546.224—31

centrala industrială de rafinării și petrochimie

PLOIEȘTI

produce:

PROPILENĂ PENTRU POLIMERIZARE
PROPILENĂ PENTRU SINTEZE ORGANICE
OXID DE ETILENĂ
GLICOLI ȘI POLIGLICOLI
ANHIDRIDĂ FTALICĂ
ANHIDRIDĂ MALEICĂ
FENOL
ACETONĂ
CLORURĂ DE COLINĂ
POLIETILENĂ PENTRU:
- film
- injecție
- corpuri suflate
- uz general

METIL-ETIL-CETONĂ
ETILMERCAPTAN
ACETILENĂ TEHNICĂ
BENZINĂ AUTO COR 75
BENZINĂ AUTO COR 88
BENZINĂ AUTO COR 90
BENZINĂ AUTO COR 92
BENZINĂ AUTO COR 98
BENZEN
TOLUEN
ORTOXILEN
METAXILEN
PARAXILEN
PETROL LAMPANT
COMBUSTIBIL PENTRU TURBOREACTOARE
MOTORINĂ CONG. — 5°C
MOTORINĂ CONG. — 10°C
MOTORINĂ CONG. — 15°C 2 U
ARAGAZ
COCS PETROL
COMBUSTIBIL PENTRU CALORIFER

23 AUGUST —

MAREA SĂRBĂTOARE A ELIBERĂRII ROMÂNIEI

Se împlinesc 29 de ani de la actul istoric din august 1944, prilej pentru o nouă trecere în revistă a realizărilor obținute de poporul nostru sub conducerea Partidului Comunist Român. România a parcurs în acești ani o epocă de dezvoltare economică fără precedent în istoria sa. Mărturie a acestei evoluții o constituie, în primul rînd, potențialul economic de care dispunem azi și nivelul de trai al întregii noastre națiuni. Pornind de la o economie bazată pe agricultură, cu puternice reminiscențe feudale și cu o industrie formată dintr-un număr restrîns de întreprinderi, cu un profil limitat, în care procesul de fabricație se baza mai mult pe procedee meșteșugărești decît industriale, am reușit să transformăm, într-o perioadă scurtă, întreaga economie, punînd bazele unei agriculturi mecanizate și unei industrii, în care noile unități productive sînt la nivelul unor întreprinderi similare din statele dezvoltate.

Dacă la acest tablou vom mai adăuga și faptul că, în aceeași perioadă, am fost nevoiți, cu mijloacele pe care le-am avut la dispoziție, să ștergem și urmele celui de al doilea război mondial, ne vom da seama de dimensiunile operei pe care cu toți am clădit-o zi de zi, an de an.

După cum se știe, în procesul complex de dezvoltare industrială, în interdependența existentă între diferitele ramuri industriale, industria chimică a obținut prioritate față de celelalte industrii atît pentru capacitatea ei de a prelua din rezultatele celorlalte științe și ale evoluției tehnice, cît și pentru contribuția pe care o aduce la realizarea progresului tehnic în toate ramurile industriale, la dezvoltarea bazei de materii prime pentru bunurile de consum, precum și la intensificarea producției agricole.

Procesul de dezvoltare tehnică și industrială a României, preocuparea continuă de modernizare a structurilor sale economice, au acordat industriei chimice priorități impuse atît de valoarea și diversitatea materiilor prime de care dispune, cît și de importanța acestei ramuri, în progresul general al țării.

Cel de al doilea război mondial a provocat industriei chimice, ca de altfel întregii industrii, grave distrugeri, determinînd scăderea producției, comparativ cu cea a anului 1938. Eforturile depuse pentru redresarea economică a țării, începute imediat după terminarea războiului, au permis ca industria chimică să atingă, în anul 1948, nivelul de producție realizat în urmă cu un deceniu. Acest moment a marcat, de altfel, punctul de plecare spre dezvoltarea planificată a unei puternice și multilaterale industrii, în cadrul căreia, industriei chimice îi revenea un rol de cea mai mare importanță.

Condițiile necesare pentru dezvoltarea industriei chimice din România au fost creeate în anii planurilor economice de lungă durată, desfășurate succesiv, începînd din anul 1951. În contextul procesului de industrializare multilaterală a economiei românești, industria chimică a cunoscut un ritm de dezvoltare rapid, fără precedent, ritm susținut de fonduri de investiții alocate în acest scop.

Ca rezultat al creării unei puternice baze tehnico-materiale, industria chimică din România a devenit una din ramurile de bază ale economiei naționale, situîndu-se, ca volum al producției globale, pe locul al doilea, imediat după industria constructoare de mașini. Volumul producției globale a crescut, în anul 1970 de 54 ori față de anul 1950 și se estimează că, la sfîrșitul acestui cincinal, el va fi de circa 100 ori. Ritmul mediu anual realizat în perioada 1950—1970 de industria chimică a fost de 22,1%, depășind pe acela al altor ramuri industriale, ca, de exemplu, construcțiile de mașini, industria metalurgiei feroase și neferoase, industriei materialelor de construcții și altele. Și în continuare, pînă în anul 1975, ritmul mediu de creștere al industriei chimice se va menține ridicat, între valorile de 16,5—17,8%.

În acest scop, statul a alocat investiții importante pentru chimie, care, în anul 1970, au fost de 47 de ori mai mari ca în anul 1950, iar în perioada 1970—1975, fondurile destinate acestei ramuri totalizează 20% din totalul investiției destinate industriei.

Progresul realizat de industria chimică românească se reflectă și în reducerea decalajelor care despart țara noastră de țările dezvoltate în această ramură și în poziția pe care o ocupă România în producția mondială de produse chimice și petroliere. România ocupa locul al 6-lea în producția de gazolină, locul al 7-lea la cea de cocs de petrol și lubrifianți, locul al 11-lea la petrol lampant, locul al 15-lea la combustibil lichid ușor și locul al 21-lea la benzine. În același an, ne situam pe locul 8 la industria de îngrășăminte chimice și sodă caustică, locul al 11-lea la fenol și anhidridă ftalică, locul al 12-lea la fire și fibre chimice, lacuri și vopsele și locul al 10-lea în producția de materiale plastice raportată la număr de locuitori. Pînă în anul 1975, datorită ritmurilor înalte de dezvoltare stabilite pentru toate sectoarele industriei chimice, în acest cincinal vor fi date în funcțiune un număr de peste 360 de instalații care vor conduce la noi și importante îmbunătățiri în poziția României pe piața mondială a produselor chimice.

În toată această perioadă, industria constructoare de mașini a pus la dispoziția industriei chimice, an de an, un număr sporit și variat de utilaje chimice, iar unele uzine constructoare de mașini, cu o mare capacitate de producție, au fost reorganizate și specializate pentru construcția de utilaj chimic. Așa sînt uzinele „Vulcan" și „Grivița Roșie" din București, „Independența" din Sibiu, Atelierele C.F.R. Nicolina din Iași. De asemenea, au fost specializate pentru utilaj chimic unele secții din marile întreprinderi constructoare de mașini din Reșița, Brăila și altele. Pentru realizarea unor utilaje specifice — unicate și prototipuri — chiar în cadrul industriei chimice s-au construit „Uzina de prototipuri și utilaj chimic" din Făgăraș și „Uzina de piese de schimb și reparații utilaje chimice" din Găești. Experiența a dovedit că această orientare a fost corectă, utilajele și instalațiile fabricate în țară, la un

înalt grad de mecanizare și automatizare satisfăcînd cele mai exigente condiții tehnologice impuse de diversele procese.

Actualul cincinal reprezintă, pentru industria chimică, o mare cotitură atît din punctul de vedere al numărului de obiective noi ce vor intra în funcțiune, cît și din punctul de vedere al diversificării gamei de produse și al îmbunătățirilor calitative a producției. Spre exemplu, industriei petrochimice, care și în precedentele cincinale a marcat cel mai ridicat ritm de dezvoltare, îi sînt alocate, în acest cincinal, un volum de fonduri de investiții de 4 ori mai mare decît în cincinalul 1966—1970. Cele mai mari creșteri de capacități de producție sînt prevăzute pentru sectorul polimerilor, ca urmare a creșterii continue a necesarului intern și a solicitărilor la export. Sînt prevăzute noi dezvoltări de capacitate pentru policlorura de vinil, polietilena de înaltă presiune, polistiren, precum și realizarea de noi tipuri de polimeri ca polietilenă de joasă presiune, polipropilenă și o serie de copolimeri vinilici și stirenici.

Aproape o treime din fondurile de investiții alocate chimiei, în actualul cincinal, sînt destinate satisfacerii nevoilor agriculturii, de îngrășăminte, antidăunători și biostimulatori. Dinamica producției de îngrășăminte a marcat o creștere spectaculoasă. Pe lîngă extinderea capacităților existente, sînt prevăzute construirea de noi complexe de îngrășăminte, ceea ce va avea ca urmare realizarea unei capacități totale de 2,7 mil. t substanță activă, în anul 1975. Paralel cu dezvoltarea cantitativă, au avut loc și importante schimbări calitative ale producției. Au fost mărite concentrațiile în substanță activă a diverselor sortimente. S-a trecut la fabricarea îngrășămintelor granulate, a fost organizată producția de mare tonaj a îngrășămintelor cu fosfor în sortimente ce asigură o solubilitate maximă a fosforului. S-a început, încă din cincinalul trecut, fabricarea îngrășămintelor complexe.

Sectorul de fire și fibre chimice, practic necunoscut cu circa 15 ani în urmă, produce în prezent fire și fibre poliamidice, poliesterice, poliacrilonitrilice, celulozice din materii prime și intermediari, produși în țară. Nivelul acestei producții va fi în anul 1975 de 2 ori mai mare decît în anul 1970 și va acoperi circa 80% din necesarul industriei noastre textile.

Corespunzător dezvoltării industriei de polimeri sintetici, a fost prevăzută și dezvoltarea sectorului de prelucrare a materialelor plastice și a cauciucului sintetic. Sectorul de materiale plastice va asigura, în viitor, prin dezvoltarea sa, necesarul producției de autoturisme, autobuze și autocamioane, cantități sporite de ambalaje, diverse noi tipuri de bunuri de larg consum, produse destinate construcțiilor civile și industriale etc. Sectorul de prelucrare a cauciucului prevede, față de potențialul actual de circa 2,7 mil. garnituri anvelope auto-tractor-avion, noi dezvoltări. Se vor realiza, în afara anvelopelor în construcție convențională și radială, anvelope cu carcasă metalică și mixtă. În ceea ce privește producția de articole tehnice din cauciuc, aceasta își va spori capacitatea cu o nouă unitate, diversificîndu-și, în același timp, profilul și gama produselor realizate în prezent.

Alături de aceasta, se va extinde și producția de mic tonaj și sortimentul produselor de sinteză fină, din care menționăm: catalizatori, reactivi, săruri diferite, substanțe pure, spectral pure, stabilizatori, aditivi, antioxidanți, auxiliari pentru industria textilă și de pielărie, auxiliari pentru industria de prelucrare a cauciucului și materialelor plastice și altele. Producem astăzi o întreagă gamă de medicamente, solicitată de terapeutica modernă, produse organice de sinteză și biosinteză, precum și de extracție animală sau vegetală.

Acest impresionant volum al producției chimice, secondat de un variat sortiment, ne-a permis să trecem la un export masiv. În prezent, livrăm piețelor externe din 85 de țări un număr de peste 700 de produse, dintre care o parte avînd o pondere importantă în exportul mondial de chimicale: soda calcinată 16,6%, carbid 14%, fenol 8%, metanol 8,5%, negru de fum 8%, sodă caustică 3,6%, acetonă 4,1%, îngrășăminte chimice 3% etc.

În afara produselor tradiționale, sînt exportate și produse noi, cum sînt: alcooli obținuți prin biosinteză, butanol, octanol, cauciuc sintetic — 3 sorturi — polistiren standard și antișoc, P.V.C., polietilenă, alchilamine etc. România livrează, de asemenea, în mai mult de 50 de țări, numeroase produse petroliere: benzine auto, uleiuri superioare și speciale, hidrocarburi aromatice cu grad înalt de puritate, cocs de petrol, gaze lichefiate etc. Această diversificare continuă a gamei de produse destinate exportului a condus, în permanență, la creșterea aportului valutar, pe care industria chimică l-a adus economiei naționale. Comparativ cu anul 1950, aportul valutar al chimiei în anul 1972 a fost de 52 de ori mai mare. Ponderea exportului de produse chimice în exportul total al țării a crescut de la 1,7%, în anul 1950, la 2,2% în anul 1960 și la 8,2% în anul 1971.

Conferința Națională a Partidului, recentele plenare ale Comitetului Central al P.C.R. și cea de a 29-a aniversare a eliberării țării, au declanșat o puternică efervescență constructivă creatoare, a cărei sinteză o constituie deviza însușită la scară națională și devenită obiectivul întregului popor: „Cincinalul în patru ani și jumătate". Întrecerea în întîmpinarea zilei de 23 August a crescut în amploare și intensitate, pe măsură ce această dată memorabilă din istoria patriei noastre se apropie, sporind rezultatele calitative și cantitative din toate unitățile industriei chimice.

O măsură care a contribuit la îmbunătățirea activității unităților centralelor industriale și ministerelor a constituit-o aplicarea normelor unitare de structură la întregul aparat administrativ. Prin aceasta, s-a acordat un sprijin substanțial producției, care, în acest mod, a fost întărită cu cadre de specialitate, aducîndu-se, în acest fel, și un plus de asistență tehnică, operativitate și ritmicitate în buna desfășurare a proceselor. Totodată, s-au delimitat și precizat mai bine formațiunile de lucru, rolul și locul lor în procesul de producție, s-a asigurat conducerea acestora de către cadre cu o pregătire corespunzătoare.

Astfel, la Combinatul de fibre artificiale-Săvinești, colectivul de muncitori, ingineri și tehnicieni, înscriindu-se în efortul general al oamenilor muncii din întreaga țară, au prilejul astăzi să raporteze cu satisfacția datoriei îndeplinite un nou și important succes: obținerea primelor cantități de fibră poliacrilonitrilică din noua capacitate pusă în producție — Melana IV.

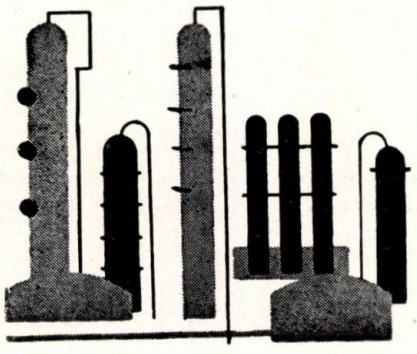
La Combinatul de îngrășăminte azotoase din Piatra Neamț, în urma unui efort colectiv, s-a reușit începerea probelor tehnologice la noua fabrică de amoniac. Acest eveniment prefațează o nouă premieră industrială pe această platformă industrială. Noua instalație va asigura, anual, o producție de circa 140 000 t îngrășăminte azotoase în substanță activă, provenind din instalațiile de amoniac și uree granulată, al căror grad înalt de tehnicitate și automatizare permite un control mult mai eficient al procesului de producție. De asemenea, utilizarea compresoarelor centrifugale, în locul celor clasice, exercită o mare influență asupra indicatorilor economici, prețul de cost pe tona de amoniac fiind redus cu peste 350 lei.

Tot în cinstea zilei de 23 August, în cadrul Combinatului chimic-Craiova a fost dată în funcțiune capacitatea mărită a fabricii de acetilenă din gaz metan, iar la instalația de γ-picolină și acid izonicotinic au început probele tehnologice. Prin intrarea în funcțiune a acestei instalații, se vor realiza încă

două noi produse finite: α-picolina, care este destinată pieței interne și exportului, și acidul izonicotinic, folosit la fabricarea hidrazidei izonicotinice. De asemenea, merită a fi consemnat faptul că noua instalație este prima unitate de acest gen din țară, realizată pe baza cercetărilor proprii. Prin intrarea în producție a acestei instalații, se va elimina importul, care reprezintă anual 2 milioane lei valută în devize libere.

Urmare a intenselor eforturi depuse de-a lungul primului semestru al acestui an, colectivul Combinatului petrochimic-Borzești raportează, cu îndreptățită mîndrie, depășirea planului la principalii indicatori. Astfel, la producția globală, sporul valoric se cifrează la 48 855 000 lei, iar la producția marfă, la 43928000 lei. În produse, această depășire se materializează prin 2 781 t cauciuc Carom, 584 t polistiren și copolimer, 19 731 t benzine, 2 303 t petrol prelucrat, 840 t motorină, 705 t păcură, 3 312 t gaze de rafinărie, 314 t cocs de petrol, 7 273 t extracte aromatice din motorine, 3 220 t aromate și 1 245 t butadienă, peste plan. De asemenea, trebuie menționată și depășirea planului de export cu peste 5,3 milioane lei valută, prin livrarea suplimentară a unor importante cantități de cauciuc Carom, P.V.C., fenol, polistiren, sodă caustică, detoxan și altele.

Enumerarea realizărilor înfăptuite de lucrătorii din industria chimică poate fi continuată cu încă multe exemple, numărul acestora crescînd continuu cu cît ne apropiem de istorica dată de 23 August. Acest fapt demonstrează, în mod evident, modul în care fiecare colectiv, fiecare unitate, a înțeles să răspundă chemării lansate de conducrea Partidului Comunist Român, pentru înfăptuirea societății socialiste multilateral dezvoltate. Aceste rezultate ne îndreptățesc să apreciem că sarcinile complexe ce ne stau în față, în acest an, cît și în anii următori, vor fi îndeplinite cu succes, astfel ca la sfîrșitul acestui cincinal, în economia țării, industria chimică să constituie o bază solidă pentru un program vast de dezvoltare în perspectivă.



N. Calciu şi C. Andrei

Optimizarea parametrilor principali ai procesului de obţinere a acidului tereftalic prin disproporţionarea benzoatului de potasiu

Procesul pentru obţinerea acidului tereftalic prin disproporţionarea sării de potasiu a acidului benzoic, cunoscut sub denumirea de procedeul „Henkel" [1,2], prezintă un mare interes industrial, întrucît rezolvă problema valorificării superioare a toluenului.

De asemenea, acest procedeu are la bază considerente economice importante, deoarece toluenul este de circa trei ori mai ieftin decît *p*-xilenul, utilizat în majoritatea procedeelor ca materie primă pentru obţinerea acidului tereftalic.

Într-un număr mare de lucrări [2—9], cît şi într-un studiu sistematic al autorilor acestei lucrări [10—14], s-au prezentat diferitele aspecte ale reacţiei de disproporţionare a benzoatului de potasiu, cît şi a izomerizării sărurilor de potasiu ale acizilor ftalici, subliniindu-se efectul pe care îl au diferiţii factori care influenţează aceste reacţii.

Principalii factori care influenţează reacţia de disproporţionare a benzoatului de potasiu sînt [11, 12]:

— natura şi, mai puţin, concentraţia catalizatorului;
— natura gazului de protecţie;
— construcţia reactorului şi, respectiv, a sistemului de agitare;
— temperatura de reacţie;
— presiunea de reacţie;
— timpul de reacţie.

Primii trei factori stabiliţi şi aleşi prin încercări experimentale sînt invariabili în cursul aceleiaşi reacţii.

Deci, pe acelaşi reactor, în prezenţa aceluiaşi catalizator şi gaz de protecţie, parametrii care influenţează randamentul în acid tereftalic sînt: temperatura, presiunea şi timpul de reacţie.

În prezenta lucrare autorii şi-au propus ca, pe baza datelor experimentale de laborator şi folosind metodele matematice, să optimizeze procesul de obţinere a acidului tereftalic, în sensul determinării valorilor parametrilor la care conversia în acid tereftalic devine maximă în domeniul investigat.

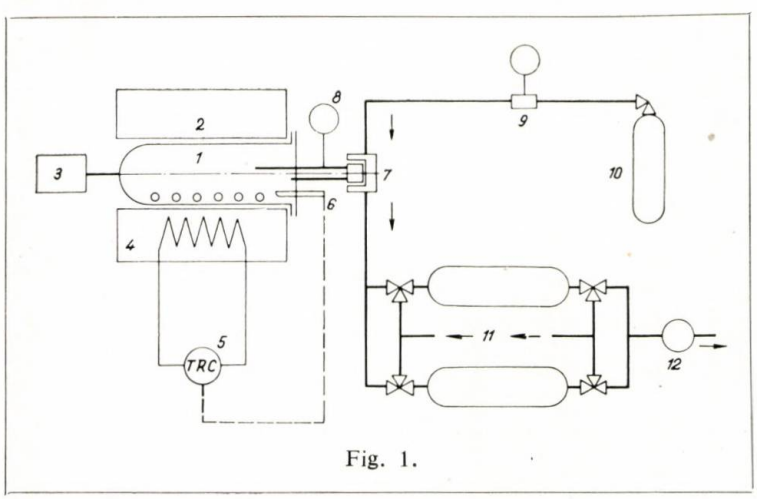


Fig. 1.

Partea experimentală

Materiale. Materia primă utilizată a constituit-o benzoatul de potasiu cu un conţinut de apă de 0,07%.

Drept catalizator s-a folosit carbonatul de cadmiu 0,0013 moli, pentru transformarea a 0,1625 moli benzoat de potasiu.

Reacţia a fost condusă în atmosferă de bioxid de carbon (gaz de protecţie).

Instalaţia şi modul de lucru

Instalaţia de laborator (fig. 1) se compune dintr-un reactor rotativ cu bile *1*, alimentat continuu cu CO_2 dintr-o butelie *10*, prin intermediul unui distribuitor intrare-ieşire *7*.

Încălzirea reactorului se face electric, printr-un manşon ce este prevăzut cu posibilităţi de reglare a temperaturii. Indicarea temperaturii din interiorul reactorului se face prin intermediul unui termocuplu *6*.

Bioxidul de carbon antrenează benzenul format în reacţie, trece printr-un sistem de absorbţie pe cărbune activ *11* şi, în final, printr-un contor de gaze *12*.

Tratarea produsului de reacţie în scopul purificării, cît şi analiza produsului obţinut s-au făcut după metode cunoscute în literatură [11—14].

Rezultate experimentale şi prelucrarea statistică

Rezultatele experimentale obţinute în reacţia de disproporţionare a benzoatului de potasiu pe instalaţia descrisă sînt prezentate în tabela 1.

Pentru descrierea matematică a conversiei în acid tereftalic ca funcţie de temperatură, presiune şi timp de contact, s-a folosit metoda

regresiei multiple, exprimîndu-se această caracteristică sub forma (1):

$$Y_p = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3. \quad (1)$$

Tabela 1

REZULTATE EXPERIMENTALE DE LABORATOR PRIVIND OBȚINEREA ACIDULUI TEREFTALIC PRIN DISPROPORȚIONAREA BENZOATULUI DE POTASIU

Experiența nr.	Temperatura de reacție, °C	Presiunea de reacție, at.	Timp de reacție, min.	Conversia în acid tereftalic, %
	x_1	x_2	x_3	Y_e
1	370	33	30	52,7
2	380	33	30	61,8
3	390	33	30	63,0
4	400	33	30	77,6
5	418	33	30	71,8
6	429	33	30	72,0
7	438	33	30	64,0
8	448	33	30	56,3
9	410	12	50	71,5
10	410	18	50	75,3
11	410	29	50	75,1
12	410	35	50	75,1
13	410	46	50	75,8
14	410	57	50	75,8
15	410	60	50	73,5
16	410	33	10	60,5
17	410	33	20	62,5
18	410	33	30	71,5
19	410	33	40	75,5
20	410	33	50	77,0
21	410	33	60	72,4
22	410	33	75	79,0
23	410	33	90	79,5
24	410	33	120	75,7
25	390	13	50	69,3
26	430	13	50	77,1
27	430	53	50	73,1
28	390	53	50	77,0
29	390	13	100	74,4
30	430	13	100	77,7
31	430	53	100	63,4
32	390	53	100	83,8
33	410	53	75	80,0
34	410	53	130	68,4

Tabela 2

VALORILE COEFICIENȚILOR DE REGRESIE ȘI INDICATORII STATISTICI

Nr. crt.	Variabila	Coeficient	t
1	0	—0.1512247 D 04	—
2	x_1	0.7162878 D 02	5.999
3	x_2	0.4620334 D 01	3.880
4	x_3	0.1729492 D 02	3.231
5	x_1^2	—0.8200530 D 00	5.634
6	x_2^2	—0.2623937 D 02	0.883
7	x_3^2	—0.3814516 D 00	5.405
8	x_1x_2	—0.1035081 D 00	3.701
9	x_1x_3	—0.2482340 D 00	2.053
10	x_2x_3	—0.3101190 D 01	1.778

Indicatori statistici	Corelația multiplă $R = 0,917$	Determinarea multiplă $d = 84,14\%$	Abaterea-standard $s = 2,17$	Eroare $E = 3,8\%$

unde:

Y_p reprezintă valoarea presupusă a conversiei, %;
x_1 — temperatura de reacție, °C;
x_2 — presiunea de reacție, at.;
x_3 — timpul de contact, min.

Calculele necesitate de modelarea matematică și optimizarea procesului au fost efectuate pe un calculator electronic IBM 360 folosind limbajul de programare FORTRAN IV.

Pe baza datelor experimentale prezentate în tabela 1 și folosind metoda celor mai mici pătrate, s-au determinat coeficienții de regresie care apar în ecuația (1), valorile acestora fiind date în tabela 2.

Coeficienții prezentați în această tabelă și în cele care urmează sînt scriși conform convenției din limbajul FORTRAN IV.

Indicatorii statistici au fost calculați cu ajutorul relațiilor următoare:

— Coeficientul multiplu de corelație:

$$R_{y\cdot x_1\cdot x_2\cdot x_3} = \sqrt{1 - \frac{s^2_{y\cdot x_1\cdot x_2x_3}}{s^2_{y_e}}} \quad (2)$$

unde:

$$s^2_{y\cdot x_1\cdot x_2\cdot x_3} = \frac{\sum_{i=1}^{34}(Y_{e,i} - Y_{p,i})^2}{30}$$

$$s^2_{y_e} = \frac{\sum_{i=1}^{34}(\bar{Y}_{e,i} - Y_{e,i})^2}{33}$$

măsoară intensitatea legăturii dintre caracteristica rezultativă și parametrii incluși în analiză și este cuprins, după cum se știe, între 0 și 1 ($0 \leqq R \leqq 1$).

— Determinația multiplă este egală cu pătratul coeficientului de corelație multiplă, adică:

$$d_{y\cdot x_1\cdot x_2\cdot x_3} = R^2_{y\cdot x_1\cdot x_2\cdot x_3} \quad (3)$$

și indică în % cît din dispersia caracteristicii rezultative se atribuie parametrilor incluși în analiză.

— Dispersia reziduală a valorilor experimentale Y_e față de valorile corespunzătoare calculate pe baza ecuației de regresie (1):

$$s^2_{y\cdot x_1\cdot x_2\cdot x_3} = \frac{\sum_{i=1}^{34}(Y_{e,i} - Y_{p,i})^2}{30} \quad (4)$$

— Eroarea medie a ecuației dată de:

$$E = \frac{s_y}{\bar{Y}_e} \quad (5)$$

Pentru determinarea erorii, s-au calculat mediile variabilelor și abaterile-standard, ale căror valori sînt date în tabela 3.

Mediile au fost calculate cu ajutorul relației:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad (6)$$

Pentru eliminarea factorilor cu pondere nesemnificativă de influență din ecuația de regresie (1), s-a folosit criteriul „t" al lui Student, ale cărui valori se pot vedea în ultima coloană a tabelelor.

Testarea ecuației (1) s-a făcut succesiv la următoarele niveluri de semnificație: 0,10; 0,05 0,01 și 0,001, rezultatele ieșite de la calculator fiind date în tabelele 4,5 și 6.

Tabela 3

MEDIILE ȘI ABATERILE-STANDARD ALE VARIABILELOR

Variabile	Media	Abaterea-standard
x_1	40.9206	1.6478
x_2	34.2941	12.9740
x_3	5.5588	2.9400
Y_e	71.8706	6.8038
x_1^2	0.167721 D 04	0.134881 D 03
x_2^2	0.134441 D 04	0.933233 D 03
x_3^2	0.395441 D 02	0.415922 D 02
x_1x_2	0.140226 D 04	0.530823 D 03
x_1x_3	0.227085 D 03	0.119035 D 03
x_2x_3	0.194618 D 03	0.149623 D 03

Tabela 4

NIVEL DE SEMNIFICAȚIE 0,01 – ECUAȚIA (II)

Variabila	Coeficient		t	
0	—0.1521567 D 04		—	
x_1	0.7235356 D 02		6.101	
x_2	0.4388963 D 01		3,795	
x_3	0.1655876 D 02		3.146	
x_1^2	—0.8297749 D 00		5.743	
x_3^2	—0.3635143 D 00		5.402	
x_1x_2	—0.1025052 D 00		3.685	
x_1x_3	—0.2387962 D 00		1.990	
x_2x_3	—0.2994652 D 01		1.724	
Indicatorii statistici	Corelația multiplă $R = 0{,}914$	Determinație multiplă $d = 83{,}62$	Abaterea medie pătratică $s = 2{,}753$	Eroare 3,8%

Tabela 5

NIVEL DE SEMNIFICAȚIE 0,05 – ECUAȚIA (III)

Variabila	Coeficient		t	
0	—0.1495614 D 04		—	
x_1	0.7250096 D 02		5.723	
x_2	0.4207402 D 01		3.491	
x_3	0.5792585 D 01		6.108	
x_1^2	—0.8449756 D 00		5.479	
x_3^2	—0.3644667 D 00		5.421	
x_1x_2	—0.1028141 D 00		3.493	
Indicatorii statistici	Corelația multiplă $R = 0{,}893$	Determinație multiplă $d = 79{,}81$	Abatere medie pătratică $s = 3{,}057$	Eroare 4,2%

Nivel de semnificație 0,01, aceleași rezultate ca în tabela 5.

Tabela 6

NIVEL DE SEMNIFICAȚIE 0,001 – ECUAȚIA (IV)

Variabila	Coeficient		t	
0	—0.1351702 D 04		—	
x_1	0.6895122 D 02		4.698	
x_3	0.5385277 D 01		4.933	
x_1^2	—0.8436175 D 00		4.707	
x_3^2	—0.3278048 D 00		4.263	
Indicatorii statistici	Corelație multiplă $R = 0{,}841$	Determinație multiplă $d = 70{,}68$	Abatere medie pătratică $s = 3{,}684$	Eroare 5,1%

Verificarea reproductibilității ecuațiilor s-a făcut cu ajutorul testului F, rezultatele fiind date în tabela 7.

Tabela 7

VALORILE CRITERIULUI F

Ecuația	Grad de libertate $f_1; f_2$	Nivel de semnificație	F tabelat	F calculat
(I)	34 ; 24	—	—	6,30
(II)	34 ; 25	0,10	1,61	6,10
(III)	34 ; 27	0,05	1,89	4,95
(IV)	34 ; 27	0,01	2,42	4,95
(V)	34 ; 30	0,001	3,22	3,42

Ținînd seamă de faptul că domeniile în care au variat parametrii în timpul experimentărilor au fost:

$$370 \leqslant x_1 \leqslant 430$$

$$12 \leqslant x_2 \leqslant 60$$

$$10 \leqslant x_3 \leqslant 120$$

și adăugînd acestor restricții cele trei ecuații de regresie distincte, obținute la nivelurile de semnificație arătate mai înainte pentru conversia în acid tereftalic, rezultă trei modele matematice predictive pentru procesul tehnologic de obținere a acidului tereftalic.

Aceste modele au fost rezolvate prin metoda rețelei cu înjumătățirea pasului, obținîndu-se următoarele rezultate:

Modelul M 1

(*max*) $Y_p = 80{,}96\%$ pentru:
$x_1 = 390°C$
$x_2 = 60$ at
$x_3 = 80$ min

Modelul M 2

(*max*) $Y_p = 81{,}94\%$ pentru:
$X_1 = 390°C$
$X_2 = 60$ at
$X_3 = 70$ min

Modelul M 3

(*max*) $Y_p = 81{,}59\%$ pentru:
$X_1 = 390°C$
$X_2 = 60$ at
$X_3 = 80$ min

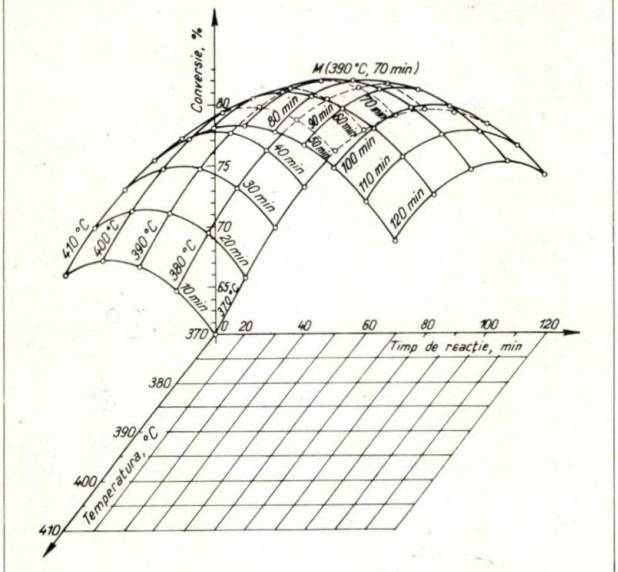


Fig. 2.

În concluzie, ca model de optimizare a procesului tehnologic de laborator de obținere a acidului tereftalic s-a ales modelul M 2, corespunzător nivelului de semnificație 0,01, a cărui suprafață de răspuns este dată în figura 2.

Experimentări la presiuni mai mari de bioxid de carbon, ar conduce probabil la conversii mărite în acid tereftalic, în condițiile de temperatură și de timp de contact studiate.

Bibliografie

1. Raecke, B. Brevet R.F.G. 936036, 1952.
2. Raecke, B., Angew. Chem., **70**, 1958, p. 1.
3. Ogata, J., Tsuchida, M., Muramoto, A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 6 005.
4. Ogata, J., Hojo, M. și Marikawa, M. J. Org. Chem., **25**, 1960, p. 2 082.
5. Sorm, F. și Ratusky, J. Chem. Ind., 1958, p. 294.
6. Ratusky, J., Sorm, F. Chem. Ind., 1966, p. 1 798.
7. Riedel, O. și Kienitz, H. Angew. Chem. **72**, 1970, p. 738.
8. Furuyama, S. Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1967, p. 1 212.
9. Sorm, F., Ratusky, J. Chem. Ind., 1964, p. 2 012.
10. Părăușanu, V. și Andrei, C. Brevet R.S.R. 57414, 1969.
11. Andrei, C. și Părăușanu, V. Lucrare prezentată la al „38-lea Congres internațional de chimie industrială", 8—12 septembrie 1969, Istambul.
12. Andrei, C., Hogea, I. și Părăușanu, V. An. St. Univ. Iași, S.I., Chimie, **XX**, fasc. 2, 1969, p. 157.
13. Andrei, C. și Părăușanu, V. Rev. Chim., **20**, 1969, p. 713.
14. Andrei, C., Blidaru, V. și Părăușanu, V. Rev. Chim., **22**, 1971, p. 271.

◇ ◇ ◇

CRONICĂ

A TRIEA „MASĂ ROTUNDĂ" CU TEMA: ECHILIBRE LICHID-VAPORI

La 18 aprilie 1973 a avut loc la Ploiești a treia masă rotundă cu tema „Echilibre lichid-vapori" organizată de Institutul de cercetări Petrochim-Ploiești.

Programul, desfășurat sub conducerea prof. dr. doc. R. Vîlcu de la Universitatea București, care a prezentat o succintă dare de seamă a cercetărilor în domeniul echilibrelor lichid-vapori și, în general, în domeniul termodinamicei soluțiilor în România, a cuprins următoarele comunicări:

1. Calculul echilibrelor lichid-vapori din călduri de amestecare, calculul parametrilor Wilson, echilibrul lichid-vapori în sistemul 1 butena — 1,3 butadiena — acetonitril prezentate de cercetători de la Petrochim: F. Gothard, D. Breban, M. Ciobanu, I. Antonescu, R. Lipkowics, M. Mihăilescu.

2. Presiuni de vapori în sisteme binare de neelectroliți, coeficienți de virial la gaze și vapori, funcții de exces în soluții apoase ternare de electroliți, prezentate de cercetători de la Universitatea București: R. Vîlcu, Z. Cenușe, L. Găinar, F. Irinei.

3. Studii calorimetrice la Centrul de chimie-fizică București prezentată de D. Marchidan.
Presiuni de vapori și asocieri moleculare la halogenuri alcalinoteroase, prezentată de L. Topor de la Centrul de chimie-fizică — București.

4. Determinarea mărimilor termodinamice de exces a soluțiilor de hidrocarburi aromatice în etilenglicoli prin metoda difuziei Rayleigh, prezentată de P. Volatie (Institutul politehnic—București), M. Giurgea (Institutul de fizică-București), D. Săndulescu (Institutul de petrol, gaze și geologie—București).
Participanții au avut ocazia să cunoască și să discute direct cu specialiștii de la centre de cercetare diferite, în scopul asigurării unei aprofundări viitoare a propriilor studii, perfecționării procedeelor experimentale aplicate și a extinderii cercetărilor, în scopul unei mai bune integrări cercetare — învățământ — producție. Se consideră că inițiativa, ca și continuarea tradiției de organizare a unor asemenea reuniuni de specialiști de către Institutul Petrochimic constituie o metodă sigură și poate cea mai eficace, de control obiectiv al propriilor cercetări și de comparare, la dimensiunile cercetării pe scară națională. Ar fi recomandabil ca în fiecare institut de învățământ superior și de cercetare să se inițieze aceste reuniuni de specialiști, în domenii limitate, care să formeze, eventual, în viitor, nucleul Societății române de chimie, într-o formă nouă de organizare, potrivită etapei actuale de dezvoltare a industriei chimice în R.S.R.*

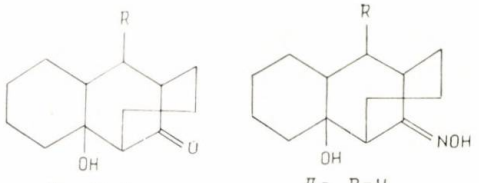
* P. Frangopol — O societate a chimiștilor români, Contemporanul, 14 iulie 1967.

N. Bărbulescu, Anca Nicolae

STUDII ÎN SERIA TRICICLO ($7.3.1.0^{2,7}$) TRIDECANILOR

I. Stereochimia oximării unor triciclo ($7.3.1.0^{2,7}$) tridecan-13-onă.

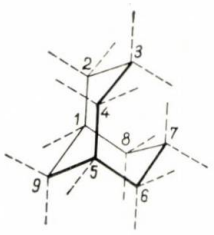
În continuarea studiilor asupra cetolilor din seria 2-hidroxi-triciclo [7. 3. 1. $0^{2,7}$] tridecan-13-onei I [1—3]— în lucrarea de față sînt prezentate rezultatele privind conformația oximelor corespunzătoare II a și II b:



Ia R = H
b R = CH_3

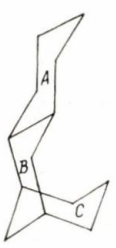
IIa R = H
b R = CH_3

Sistemul biciclo (3.3.1) nonanic III este format, așa cum a stabilit L a s z l o [4], din două cicluri condensate avînd fiecare conformație scaun:

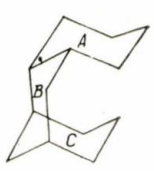


III

Pentru sistemul triciclo ($7.3.1.0^{2,7}$) tridecan, admițînd că cele trei cicluri adoptă conformația scaun, se pot prevede două conformații, în funcție de anelarea *trans* sau *cis* decalinică.



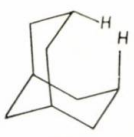
IV



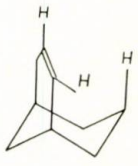
V

S-a demonstrat că în aceste sisteme cele două cicluri A, B sînt anelate *trans* [3, 5]. Forma scaun pentru ciclurile B, C a fost dovedită de M a r t i n și P a r k e r [6], care au constatat apariția unei benzi de absorbție ν CH_2 anormal de ridicate în spectrul infraroșu, datorită interacțiunii dintre atomii de hidrogen din pozițiile C_3 și C_7 (2990 și 1490 cm^{-1}).

Prin introducerea unei legături duble la unul dintre acești atomi de carbon, aceste frecvențe dispar, deoarece ciclul respectiv devine aproape plan VI:

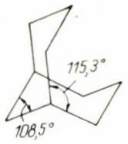


III

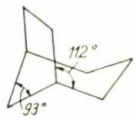


VI

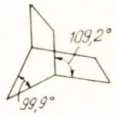
Datorită repulsiilor electrostatice dintre atomii de hidrogen din pozițiile 3 și 7, ciclurile B și C în compusul biciclo (3.3.1) nonanic III sînt ușor distorsionate [4,6,7] în comparație cu sistemul biciclo (3.2.1) octanic VII și cu sistemul biciclo (2.2.1) heptanic VIII [8, 9]:



III



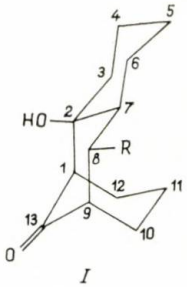
VII



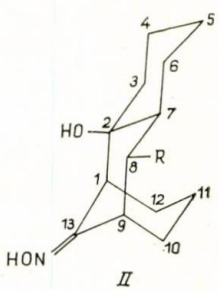
VIII

Prin introducerea unui ciclu saturat în pozițiile 2,3 ale sistemului biciclo (3.3.1) nonanic III este de presupus că nu se va modifica conformația sistemului. În schimb, însă, introducînd o grupare carbonil (și în general o legătură dublă) în poziția C_9 (III), unghiul C_1—C_9—C_5 se modifică determinînd o tensionare și mai mare a acestor sisteme [9].

Cetolii I și oximele II prezintă în spectrele infraroșii frecvențe la 2980 și 1480 cm^{-1}, ceea ce permite să se considere că cele trei cicluri A,B,C adoptă conformație scaun:



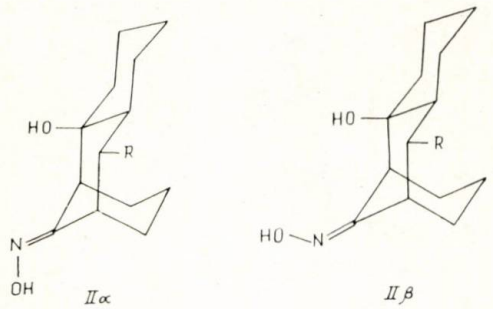
I



II

Ținînd seama de substituția nesimetrică în vecinătatea grupării hidroxiimino, compușii de tip II se

pot prezenta sub formă de izomeri *sin* și *anti* (II_α și II_β):



$II\alpha$ $II\beta$

Cetolii I_a și I_b conduc la un amestec de oxime *sin* și *anti* ce pot fi separate prin recristalizare din soluție apoasă de metanol:

Cetoli	Oxime	Puncte de topire
$C_{13}H_{20}O_2$(Ia) →	$C_{13}H_{21}O_2N$ → IIaα	138°—139°C
	$C_{13}H_{21}O_2N$ → IIaβ	164°—165°C
$C_{14}H_{22}O_2$ (Ib) →	$C_{14}H_{23}O_2N$ → IIbα	92°— 95°C
	$C_{14}H_{23}O_2N$ → IIbβ	159°—160°C

Principalele frecvențe din spectrele infraroșii, concordante cu datele din literatură, nu permit să se distingă cei doi izomeri α și β (tabela 1).

2. În acest domeniu s-a efectuat o serie de spectre în soluție de CCl_4 la diferite concentrații și în cuve de diferite mărimi, care au permis să se pună în evidență vibrația ν OH asociat, cît și vibrația ν OH liber. Astfel, în soluții de concentrații din ce în ce mai mici se constată micșorarea benzii largi din domeniul 3300 cm^{-1}. La o concentrație de 5.10^{-3} M cuvă de 1 mm, în spectrul infraroșu rămîne doar banda de la 3600 cm^{-1}, atribuită oxidrilului liber. Această bandă reprezintă de fapt, suprapunerea vibrației ν OH a grupării hidroxiimino cu vibrația ν OH a hidroxilului din poziția 2.

Conform datelor din literatură [15], legăturile de hidrogen în cazul oximelor — în regiunea 3300 cm^{-1}, folosind tehnica diluției, nu permit diferențierea celor doi izomeri II_α, II_β. Totuși trebuie menționat că banda de la 3300—3310 cm^{-1} a izomerului cu temperatura de topire scăzută, spre deosebire de izomerul cu temperatura de topire ridicată, este mai puțin intensă și se atenuează mult mai repede o dată cu creșterea diluției așa cum se poate observa în figura 1.

Cei doi izomeri pot fi diferențiați mult mai ușor cu ajutorul spectroscopiei R.M.N.

Spectrele R.M.N. ale oximelor au fost făcute în dimetilsulfoxid hexadeuterat — DMSO-d_6 — [16], [17].

Tabela 1

Felul benzii	$C_{13}H_{21}O_2N$	$C_{14}H_{23}O_2N$			Valorile din literatură	Lit.
	138°—139°	164°—165°	92°—95°	159°—160°		
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	
νNO asoc.	975	975	975	975	961	[10, 11]
δOH asoc.	1480	1482	1480	1480	1480	[10]
νC=N	1675	1670	1650	1650	1650—1680	[10, 12, 13]
νOH asoc. sol. CCl_4	3300	3300	3310	3310	3250	[10]
νOH liber	3594	3594	3606	3606	3598—3610	[10, 11, 14]

În literatură, vibrațiile de valență νC = N din domeniul 1650—1670 cm^{-1} sînt caracteristice oximelor neconjugate (de exemplu etilcetoxima are banda 1661 cm^{-1}, metiletilcetoxima are banda 1665 cm^{-1}), în timp ce oximele conjugate prezintă absorbții la valori mai scăzute, și anume 1613—1630 cm^{-1} (de exemplu diacetilmonooxima 1630 cm^{-1}) [10, 12].

În domeniul 3200—3400 cm^{-1}, în cazul ambelor oxime (R = H, CH_3), există o suprapunere a vibrațiilor de valență ν OH asociat datorată oxidrilului grupării hidroxiimino, cît și hidroxilului din poziția

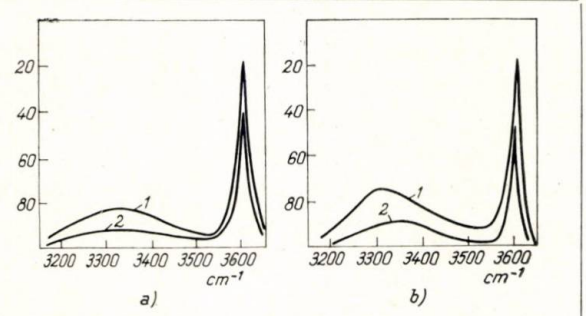


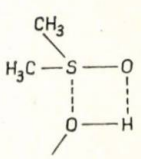
Fig. 1. Spectrul I.R. al oximei IIb (R = CH_3) în CCl_4, cuvă 21 mm.

a — izomerul IIbα; *b* — izomerul IIbß
1 — pentru concentrația 2.10^{-3} M; *2* — pentru concentrația 10^{-3} M

În $CDCl_3$ și CCl_4, deplasarea chimică a protonului din gruparea hidroxiimino, ca și în cazul alcoolilor, este dependentă de concentrație și de structura moleculară. În cazul acesta, semnalul protonului OH este larg și se datorește asociației prin punți de hidrogen și prin ușurința schimbului protonului catalizat de urmele de acid aflate în solvent.

Spre deosebire de acești solvenți, solvenții de tipul dimetilsulfoxid (DMSO), tetrametiluree, acetonă, piridină, nitrometan [18—22] permit formarea de legături puternice cu protonul grupărilor = N—OH și — OH.

Compușii care conțin în molecula lor grupări — OH au tendința de a se asocia cu DMSO, conform formulei [23]:



Această tendință a DMSO de a forma legături de hidrogen puternice permite, pe de o parte, dizolvarea ușoară a oximei monomer, iar pe de altă parte apariția unor semnale pentru protonul grupării hidroxiimino la valori bine determinate.

Cercetările efectuate arată că pentru majoritatea oximelor, valoarea deplasării chimice a protonului

Tabela 2

OXIMA II			OH (hidroxiiminic) p.p.m.		OH (alcoolic) p.p.m.	
FORMULA BRUTA	IZOMERI	PUNCTE DE TOPIRE, °C	DMSO-d_6	DMSO-d_6 + TFA-d_1	DMSO-d_6	DMSO-d_6 + TFA-d_1
$C_{13}H_{21}O_2N$	IIaα	138—139	9,72	7,32	3,63	7,32
	IIaβ	164—165	9,82	8,96	3,54	8,96
$C_{14}H_{23}O_2N$	IIbα	92—95	9,70	6,79	3,49	6,78
	IIbβ	159—160	9,80	7,27	3,49	7,27

grupării hidroxiimino este caracteristică şi independentă de concentraţie în cazul folosirii unor soluţii de concentraţie mai mică sau egală cu 5 moli % în DMSO [15, 16].

Datele din literatură indică pentru protonul grupării hidroxiimino semnalul în domeniul $\delta = 8,6$—$13,3$ p.p.m. [16].

Spectrele R.M.N. efectuate în DMSO-d_6 în cazul 2-hidroxi-8-R-triciclo (7.3.1.$0^{2,7}$) tridecan-13-on-oxime (unde R = H, CH_3) indică existenţa semnalului caracteristic protonului grupării hidroxiimino în domeniul $\delta = 9,7$—$9,82$ p.p.m.

Atribuirea corectă a semnalului protonului grupării hidroxiimino este confirmată cu ajutorul spectrelor efectuate în DMSO-d_6, la care se adaugă o cantitate catalitică de acid trifluoracetic deuterat TFA-d_1. Rolul acestui acid este, de exemplu în cazul alcoolilor, de a suprima cuplajul de tip $J_{H—C—OH}$, deplasînd către cîmp mai slab rezonanţa protonilor HO—C [23].

O influenţă asemănătoare prezintă acidul trifluoracetic deuterat TFA-d_1 asupra protonului grupării hidroxiimino, deplasîndu-l de la valoarea sa, din domeniul $\delta = 9,7$—$9,82$ p.p.m. (în DMSO-d_6), în domeniul $\delta = 6,7$—8 p.p.m. (în DMSO-d_6 + TFA-d_1), conform datelor din tabela 2.

Se pot observa, de asemenea, deplasări apreciabile ale semnalelor protonilor grupărilor hidroxiimino în spectrul DMSO-d_6 + TFA-d_1 (linie punctată), comparativ cu cele în DMSO-d_6 (linie continuă) în cazul spectrelor izomerilor cu temperatură de topire mai înaltă (fig. 2 şi 3).

Comparînd spectrele oximelor în DMSO-d_6 + + TFA-d_1 cu cele în DMSO-d_6, se constată şi o deplasare apreciabilă pentru protonul grupării hidroxil din poziţia 2.

Astfel, în DMSO-d_6, semnalul protonului grupării hidroxil a 2-hidroxi-8-R-triciclo (7.3.1.$0^{2,7}$) tridecan-13-on-oximei (R = H,CH_3) apare în domeniul $\delta = 3,49$—$3,63$ p.p.m.

În DMSO-d_6 + TFA-d_1, semnalul protonului grupării hidroxil este deplasat spre cîmp mai slab la $\delta = 6,7$—$8,9$ p.p.m., unde se suprapune peste protonul grupării hidroxiimino. Aceste valori sînt date în tabela 2 şi se pot observa şi în figurile 2 şi 3.

În sprijinul acestor atribuiri pentru semnalele protonilor grupărilor hidroxiimino şi hidroxil s-a recurs la deuterarea produşilor. În figura 4 sînt date spectrele oximei IIa α(R = H) înainte şi după deuterare cu ajutorul D_2O.

În spectrul oximei deuterate, comparativ cu spectrul oximei nedeuterate, se constată absenţa semnalelor caracteristice protonului grupării hidroxiimino, cît şi protonului grupării hidroxil. Aceasta dovedeşte atribuirea corectă a celor două semnale. În felul acesta, atribuirea semnalelor protonilor din cele două grupări s-a realizat în două moduri:

a) deplasarea semnalelor protonilor mobili din spectrul efectuat în DMSO-d_6 cu ajutorul acidului trifluoracetic deuterat TFA-d_1, conform datelor de mai sus;

b) dispariţia semnalelor protonilor din cele două grupări în urma operaţiei de deuterare cu apă grea.

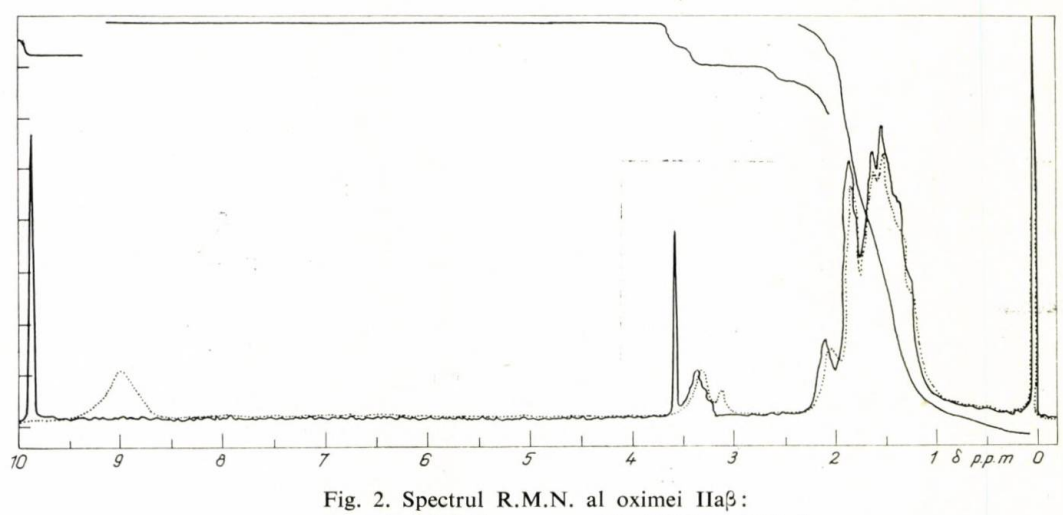


Fig. 2. Spectrul R.M.N. al oximei IIaβ:
—— spectrul în DMSO-d_6; .... spectrul în DMSO-d_6+T.F.A.-d_1

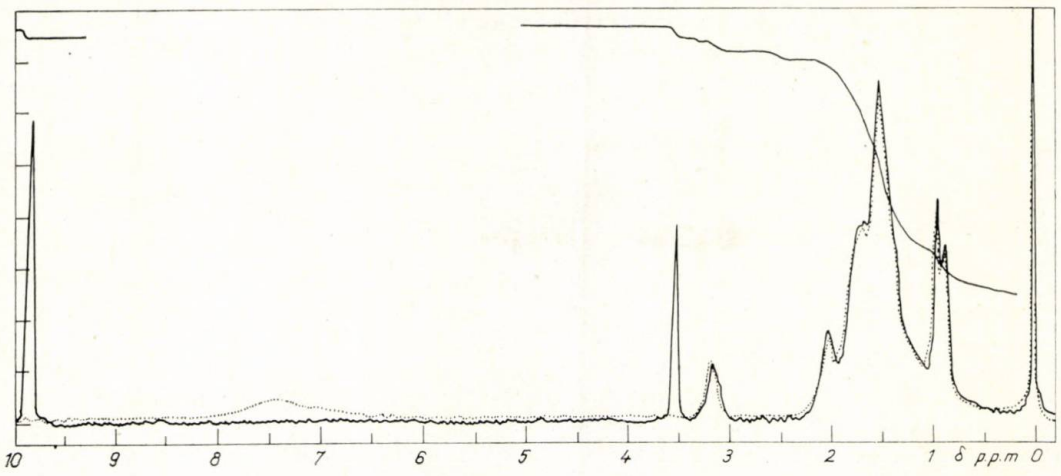


Fig. 3. Spectrul R.M.N. al oximei IIbβ:
—— spectrul în DMSO-d_6;
.... spectrul în DMSO-d_6 + T.F.A.-d_1

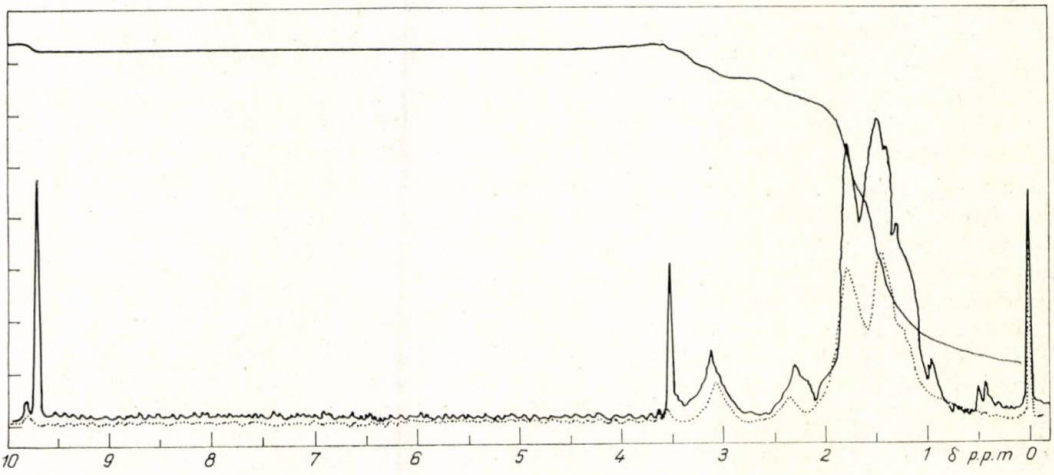


Fig. 4. Spectrul R.M.N. al oximei IIaα:
—— spectrul în DMSO-d_6; .... spectrul în DMSO-d_6 + D_2O

De asemenea, s-au efectuat spectrele R.M.N. ale oximelor II şi la diluţii mai mari. Studiul spectrelor în DMSO-d_6 la mărirea diluţiei indică faptul că deplasările chimice ale protonilor mobili (protonul grupării hidroxiimino şi protonul grupării hidroxil) rămîn practic neschimbate, ceea ce dovedeşte că concentraţia folosită se situează în domeniul optim. (La concentraţii mai mari de 0,2 M deplasările chimice ale semnalelor protonilor mobili suferă modificări).

Efectuarea spectrelor R.M.N. în DMSO-d_6 prezintă avantajul de a putea diferenţia cei doi izomeri prin cele două semnale distincte care reapar la valori caracteristice.

Astfel, în cazul oximei IIa (R = H), izomerul cu temperatură de topire inferioară prezintă singletul caracteristic protonului grupării hidroxiimino la valoarea δ = 9,72 p.p.m., în timp ce izomerul cu temperatura de topire superioară, la δ = 9,82 p.p.m. În cazul oximei IIb (R = CH_3), izomerului cu temperatură de topire inferioară îi corespunde semnalul de la valoarea δ = 9,70 p.p.m., în timp ce izomerul cu temperatură de topire ridicată prezintă semnalul la valoarea δ = 9,80, p.p.m., conform datelor din tabela 2.

În spectrul R.M.N. al unui amestec din cei doi izomeri apar două picuri în domeniul caracteristic protonului grupării hidroxiimino.

Astfel, în cazul oximei IIa (R = H), spectrul R.M.N. al fracţiunii cu temperatura de topire 142—144°C prezintă două picuri la δ = 9,72 p.p.m. şi la δ = 9,82 p.p.m., dar de intensităţi diferite (fig. 5).

Din curba de integrare s-a putut determina că fracţiunea respectivă conţine 90% izomer cu temperatură de topire ridicată (II a β) şi 10% izomerul cu temperatură de topire scăzută (IIaα).

În felul acesta, cu ajutorul spectrelor R.M.N. în DMSO-d_6 se poate stabili dacă s-a reuşit să se separe complet cei doi izomeri.

Spectrele izomerilor cu temperaturi de topire înalte în cazul ambelor oxime (II aβ şi II bβ) indică existenţa unui produs unitar, spre deosebire de izomerii cu temperatura de topire scăzută (II aα şi II bα), care mai conţin un procent mic din celălalt izomer.

În concluzie, oximele II a şi II b au putut fi separate în izomeri corespunzători, care au fost caracterizaţi prin metode fizico-chimice.

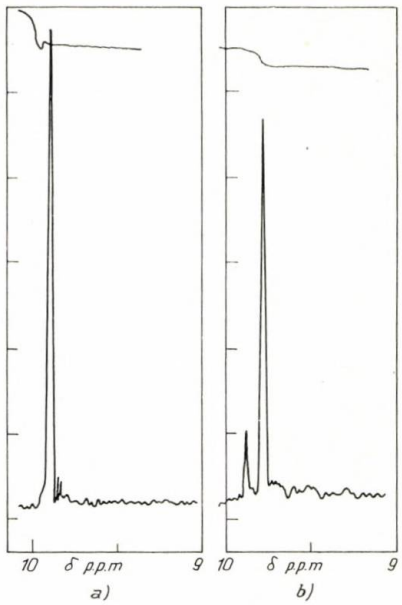


Fig. 5. Zona din spectrul R.M.N. caracteristică protonului grupării hidroxiimino în cazul oximei II-a (R = H):

a — izomerul cu temperatura de topire 164—165°C;
b — fracțiunea cu temperatura de topire 142—144°C.

Puritatea izomerilor și o bună diferențiere între ei s-au putut stabili cu ajutorul spectroscopiei de rezonanță magnetică nucleară.

Partea experimentală

Spectrele I. R. au fost înregistrate la un aparat U. R.-20.

Spectrele I. R. au fost făcute atît în pastilă de bromură de potasiu (2 mg substanță și 800 mg KBr uscat la 110°C), cît și în soluție de CCl_4.

Spectrele R.M.N. au fost înregistrate la un aparat Perkin-Elmer R 12 la 60 MHz. Ca semnal de referință s-a folosit tetrametilsilan. Deplasările chimice au fost măsurate cu o precizie de ± 0,01 p.p.m.

Reacția de oximare

În cazul ambelor oxime s-a lucrat conform metodei descrise în continuare.

Într-un balon cu fund rotund se introduc 0,36 moli cetol I în 400 ml alcool etilic și 275 ml apă. Se adaugă 1,15 moli clorhidrat de hidroxilamină și, în porțiuni, 1,22 moli acetat de sodiu anhidru. Amestecul se refluxează pe baie de apă timp de o oră, după care se îndepărtează la trompă alcoolul din reacție. Conținutul balonului se toarnă în 2000 ml apă. Oxima brută se extrage cu aproximativ 300 ml eter de petrol, iar după 24 ore produsul de culoare alb se filtrează.

2-Hidroxi-triciclo (7.3.1.0^{2,7}) tridecan-13-on-oxima II a

Se lucrează conform metodei descrise, obținîndu-se oxima cu un randament de 91%. Oxima obținută reprezintă un amestec din cei doi izomeri. Separarea izomerilor s-a efectuat prin recristalizare fracționată din alcool metilic-apă 50%. Izomerul cu temperatura de topire de 138—139°C prezintă următoarele semnale în spectrul R.M.N. efectuat în DMSO-d_6: protonul grupării hidroxil δ = 3,63 p.p.m., protonii din capetele de punte δ = 3,11 p.p.m. și δ = 2,32 p.p.m., protonii metilenici au multiplet centrat la δ = 1,51 p.p.m:

$C_{13}H_{21}O_2N$ (IIaα) N% găsit: 6,56
calculat: 6,27

Izomerului cu temperatura de topire 164—165°C îi sînt caracteristice următoarele semnale: protonul grupării hidroxiimino δ=9,82 p.p.m., protonul grupării hidroxil δ = 3,54 p.p.m., protonii din capetele de punte δ = 3,29 p.p.m. și δ = 2,02 p.p.m., protonii metilenici au multiplet centrat la δ = 1,51 p.p.m:

$C_{13}H_{21}O_2N$ (IIaβ) N% găsit: 6,39
calculat: 6,27

2-hidroxi-8-metil-triciclo (7.3.1.0^{2,7}) tridecan-13-on-oximă II b

Conform metodei generale, se obține oxima cu un randament de 99,5%. Separarea izomerilor s-a făcut prin recristalizări fracționate din alcool metilic — apă 75%.

Izomerul cu temperatura de topire 92—95°C, ce mai conține cantități mici din izomerul cu temperatura de topire ridicată, prezintă următoarele semnale în spectrul R.M.N. în DMSO-d_6: protonul grupării hidroxiimino δ = 9,7 p.p.m., protonul grupării hidroxil δ = 3,49 p.p.m., protonii din capetele de punte δ = 3,11 p.p.m. și δ = 2,06 p.p.m. protonii metilenici au multiplet centrat la δ = 1,52 p.p.m., protonii din gruparea metil δ = 0,9 p.p.m. (dublet):

$C_{14}H_{23}O_2N$ (IIbα) N% găsit: 6,06
calculat: 5,91

Izomerul cu temperatura de topire ridicată 159—160°C prezintă următoarele semnale: protonul grupării hidroxiimino δ = 9,80 p.p.m., protonul grupării hidroxil δ = 3,49 p.p.m., protonii din capetele, de punte δ = 3,12 p.p.m., și δ = 1,92 p.p.m., protonii metilenici au multiplet centrat la δ = 1,55 p.p.m., protonii caracteristici grupării metil din poziția 8 au δ = 0,9 p.p.m., (dublet);

$C_{14}H_{23}O_2N$ (IIbβ) N% găsit: 6,18
calculat: 5,91

Bibliografie

1. Bărbulescu, N., Anal. Univ. C. I. Parhon Buc. Seria St. Naturii, **13**, 1957 p. 101.
2. Bărbulescu, N., Anal. Univ. C. I. Parhon Buc. Seria St. Naturii **20**, 1958, p. 79.
3. Bărbulescu, N. și Ivan, L., Anal. Univ. Buc. **15**, 1967, p. 137.
4. Laszlo, I., Rev. Trav. chim. **84**, 1965, p. 251.
5. Julia, S., Varech, D. și Brürer, Th., Helv. Chim. Acta **43**, 1960, p. 1623.
6. Martin, J. și Parker, W., Tetrahedron Letters 1965 p. 2 589.
7. Marvell, E. N. și Knutson, R. S., J. Org. Chem. 1970, p. 388.
8. Allinger, N. L., Tribble M. Th., Miller, M. A. și Wertz, D. H., J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1971, p. 1 637.
9. Welb, N. C. și Becker, M. R., J. Chem. Soc. (B) 1967, p. 1 317.
10. Kimura, M., Kurda, Y., Yamanoto, O. și Kubo, M., Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 1961, p. 1 081.
11. Avram, M. și Mateescu Gh. D., Spectroscopie în infraroșu. Aplicații în chimia organică. Ed. tehnică Buc. 1966 p. 394.
12. Saitô, H. și Nukada, K., J. Mol. Spectroscopy **18**, 1965, p. 1.
13. Kuroda, Y. și Kimura, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1963, p. 464.
14. Buswell, A. M., Rodebush, W. H. și Roy, M. F., J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1938, p. 2 444.
15. Chow, Y. L. și Colon, C. J., J. Org. Chem. **33**, 1968, p. 2 598.
16. Guetté, J. P., Armand, J. și Lacombe, L., Compt. rend. **264**, 1967, p. 1 509.
17. Kleinspehn, G., Jung, J. A. și Studniarz, J. Org. Chem. **32**, 1967, p. 460.
18. Rader, Ch. P., J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1966, p. 1 713.
19. Quellette, R. J., Marks, D. L. și Miller, D., J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1967, p. 913.
20. Rader, Ch. P., J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1969, p. 3 248.
21. Fraser, R. R., Kaufman, M., Morand, P. și Gavril, G., Cand. J. Chem. **47**, 1969, p. 403.
22. Hepfinger, N. F. și Clarke, P. A., J. Org. Chem. **34**, 1969, p. 2 572.
23. Cocu, F., Wolezunowicz, G., Bors, L. și Posternak, Th., Helv. Chim. Acta **52**, 1970, p. 1 511.

Mihaela Olteanu şi Sanda Birer

Studii asupra temperaturii de inversare a fazelor emulsiilor stabilizate cu agenţi de suprafaţă neionici

În prepararea unei emulsii, de o importanţă deosebită este alegerea unui emulgator care să permită obţinerea unui sistem cît mai uniform şi stabil în condiţii de lucru determinate. Eficienţa ca emulgator a unui agent de suprafaţă depinde de structura moleculei sale, adică de raportul dintre partea polară hidrofilă şi partea nepolară lipofilă.

La prepararea emulsiilor se folosesc atît agenţi de suprafaţă ionici, cît şi neionici, ambele tipuri avînd aplicaţii specifice. Emulgatorii neionici au avantajul că se pot obţine relativ uşor şi ieftin, putîndu-se varia sistematic polaritatea moleculei, şi sînt insensibili la *p*H-ul mediului.

Polaritatea agenţilor de suprafaţă neionici a fost definită de către Griffin [1] cu ajutorul unei mărimi empirice „H.L.B." sau al balanţei hidrofil-lipofile, micşorarea numărului HLB indicînd micşorarea caracterului hidrofil al substanţei. Determinarea numărului H.L.B. se poate face prin diferite metode, ca: titrarea cu apă [2], aditivitatea contribuţiilor diferitelor grupări, avînd în vedere structura chimică [3], din coeficienţii de împrăştiere [4, 5], din constante dielectrice [6] şi din raportul timpilor de retenţie a etanolului şi hexanului în cromatografia gaz-lichid, în prezenţa respectivilor surfactanţi [7].

Pentru anumite clase de agenţi neionici, numerele H.L.B. se pot calcula cu ajutorul unor formule [8].

În practică, însă, agentul de suprafaţă se află adsorbit la o anumită interfaţă apă-ulei. El va trebui să varieze în funcţie de natura uleiului, de prezenţa altor substanţe dizolvate în apă sau ulei şi de temperatură (interacţiune dintre grupele hidrofile şi apă şi dintre grupele lipofile şi ulei variază cu temperatura). În sistemul de valori H.L.B. se fac corecţii, în funcţie de faza uleioasă folosită, cunoscute sub denumirea de „valorile H.L.B. cerute de uleiuri" („Required H.L.B. values of oils").

Recent, Schinoda şi colaboratorii [9—11] au stabilit faptul că temperatura la care o emulsie de tipul U/A trece în tipul A/U, sau temperatura de inversie a fazelor (TIF), este cea mai potrivită proprietate după care se poate aprecia H.L.B-ul agenţilor neionici şi, în consecinţă, în funcţie de ea se alege emulgatorul adecvat pentru un anumit sistem.

TIF-ul este, de fapt, temperatura la care hidrofilia unui surfactant neionic devine egală cu lipofilia („H.L.B. temperature"). Forţele de hidratare dintre partea hidrofilă a surfactantului şi apă sînt mai puternice la temperaturi joase, astfel că surfactantul neionic este mai hidrofil, iar monostratul adsorbit la interfaţa apă/ulei este convex în raport cu apa. Cu ridicarea temperaturii, surfactantul devine mai puţin hidrofil, şi monostratul adsorbit la interfaţa celor două faze devine concav în raport cu apa [11]. Emulsiile stabilizate cu surfactanţi neionici sînt de tipul apă/ulei la temperaturi mai mari de TIF şi se modifică în tipul ulei/apă le temperaturi mai mici. La temperatura corespunzătoare TIF, hidrofilia egalînd lipofilia, ambele tipuri sînt la fel de probabile, instabilitatea este maximă.

Alegerea unui emulgator potrivit după sistemul TIF este similară cu alegerea după sistemul de numere H.L.B., selecţia avînd ca bază balanţa hidrofil-lipofilă a moleculei emulgatorului. Sistemul TIF prezintă, însă, avantajul de a fi mult mai exact, deoarece reflectă factori, ca: natura grupelor hidrofile şi lipofile ale emulgatorului, prezenţa aditivilor din apă sau ulei, raportul dintre faze, temperatura, concentraţia emulgatorului, raportul volumelor celor două faze, prezenţa unui amestec de uleiuri sau amestec de emulgatori [9,12,13]. TIF este în strînsă legătură cu alte proprietăţi, cum ar fi: temperatura optimă de solubilizare a uleiurilor (sau apei) în soluţiile apoase (sau neapoase) ale surfactanţilor neionici [14,15], punctul de ceaţă şi tulbureală [10].

Din studiul temperaturii de inversare a fazelor s-a găsit o metodă nouă de obţinere a unor emulsii omogene şi stabile [16]. Metoda constă în alegerea unui emulgator al cărui TIF, faţă de sistemul dat, să fie cu 20—65°C mai mare decît temperatura camerei (de păstrare a emulsiei), iar emulsia preparată la o temperatură, cu 2—3°C mai mică decît TIF trebuie imediat răcită la temperatura de păstrare.

Rezultă deci, că, pentru studiul emulsiilor şi emulgatorilor neionici determinarea TIF este importantă, atît pentru alegerea celui mai potrivit emulgator, furnizînd mult mai multe informaţii decît sistemul H.L.B., cît şi pentru obţinerea unui sistem mai omogen în ceea ce priveşte dimensiunile picăturilor emulsiei. În plus, din punct de vedere experimental, determinarea TIF se face mult mai uşor decît determinarea H.L.B.

În această lucrare s-au urmărit proprietăţile de emulgatori, faţă de anumite sisteme apă/ulei, ale unei serii omoloage de agenţi de suprafaţă neionici de tipul alchilpolioxietilenmonoeterilor, prin metoda temperaturii de inversare a fazelor.

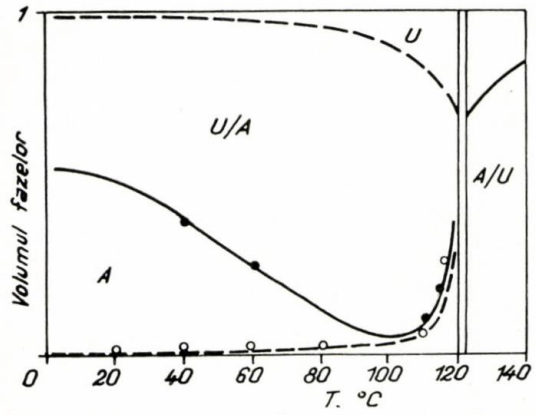


Fig. 1*a*. Efectul temperaturii asupra volumului fracțiunilor de ulei, emulsie și apă în sistemul apă-ciclohexan (1:1) stabilizat cu $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{15}H$. Emulsii preparate și păstrate 24 ore la diferite temperaturi (●), preparate la TIF (120°C) și păstrate 24 ore la diferite temperaturi (o).

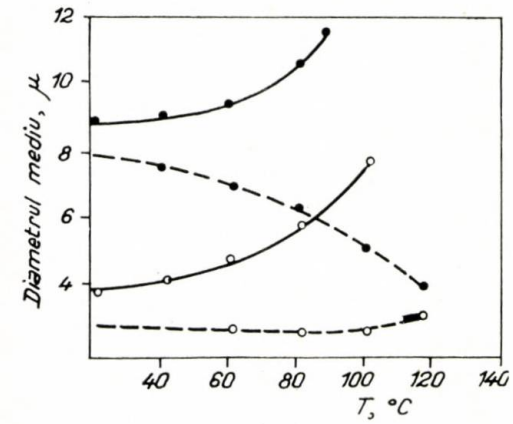


Fig. 1*b*. Diametrul mediu al picăturilor emulsiilor U/A din figura 1*a*. Emulsii preparate și păstrate la diferite temperaturi, imediat după preparare (●) și după 24 ore (—). Emulsii preparate la TIF și păstrate la diferite temperaturi, imediat după preparare (o) și după 24 ore (-o-).

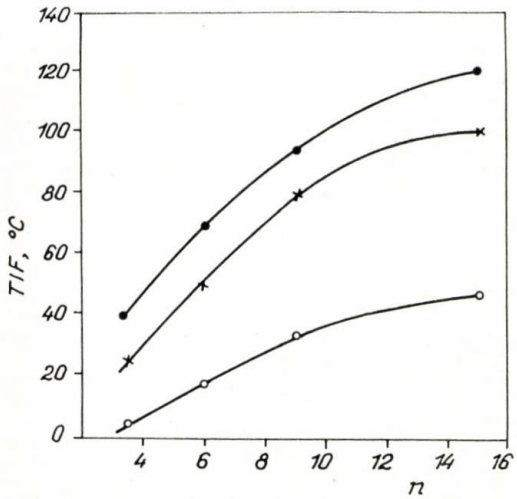


Fig. 2. Variația TIF cu gradul de etoxilare al surfactanților neionici de tipul $C_{12}C_{25}O(C_2H_4O)_nH$, pentru emulsiile benzen-apă (o), heptan-apă (x), ciclohexan-apă (●).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Agenții de suprafață au fost de tipul: $C_{12}H_{25}$—$(C_2H_4O)_nH$ pentru $n = 3{,}4;\ 6;\ 9;\ 15$ și $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$.

Derivații polietoxilați au fost obținuți prin reacția directă în autoclavă a alcoolului gras cu oxidul de etilenă, folosind catalizator bazic, conform reacției:

$$R\text{—}OH + n\ CH_2CH_2O \xrightarrow[T,p]{NaOH} R\text{—}O\text{—}(C_2H_4O)_nH$$

După purificare, s-a determinat gradul mediu de etoxilare prin metoda indicelui de oxidril.

Ca fază uleioasă s-au folosit benzen, ciclohexan și *n*-heptan, chimic pure.

Metoda de lucru

Emulsiile au fost preparate în eprubete mari gradate, prevăzute cu șlif, prin agitare verticală. După o agitare ușoară, sistemul compus din apă, ulei și surfactant neionic a fost lăsat timp de o oră, pentru a se atinge echilibrul de dizolvare, și apoi s-a agitat puternic timp de 10 min. Tipul emulsiilor s-a determinat prin conductanță, metoda solubilizării coloranților (folosind Sudan III) și prin observări vizuale (în cazul temperaturilor ridicate).

S-a lucrat cu soluții apoase de surfactant neionic, care nu au depășit concentrația de 3%.

Diametrul mediu al particulelor de emulsie s-a observat la microscop cu ajutorul unui micrometru ocular (obiectiv 40 X și ocular 10 X).

Temperatura de inversare a fazelor s-a determinat din volumul celor trei faze: ulei, apă, emulsie, după 24 ore de la prepararea emulsiilor, la diferite temperaturi la care au fost păstrate. Reproductibilitatea ± 2°C. În apropierea TIF, volumul emulsiei U/A este maxim, ca apoi să scadă brusc datorită inversării tipului de emulsie în A/U (fig. 1 a). Din figura 1 a rezultă și diferența dintre emulsiile preparate la temperatura corespunzătoare TIF și păstrate la diferite temperaturi.

Lucrînd cu surfactanți cu diferite grade de etoxilare, emulsiile preparate la TIF respective și răcite la 25°C au aproximativ aceeași mărime (minimă) a particulelor, dar volume mai mari de emulsii se obțin numai pentru agenții a căror TIF sînt cu 20—65°C mai mari decît temperatura de păstrare a emulsiei (fig. 1b).

Rezultate și discuții

Pentru diferiții surfactanți neionici studiați, variația valorilor temperaturii de inversare a fazelor cu numărul de grupări etilenoxidice din moleculă și cu natura fazei uleioase este prezentată în figura 2. Se observă că cu cît gradul de etoxilare este mai mare, cu atît mai ridicată se obține TIF, față de un același ulei. Pentru un anumit agent neionic, TIF scade în ordinea hidrocarbură ciclică saturată > hidrocarbură saturată > hidrocarbură nesaturată ciclică. Pentru comparație, în figura 3 sînt date TIF pentru aceleași faze uleioase ale seriei de agenți neionici de tipul

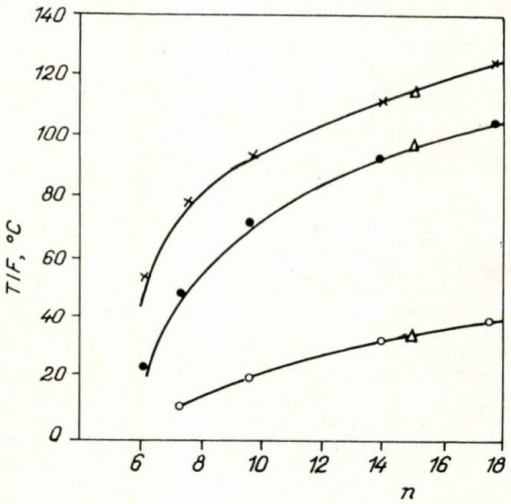


Fig. 3. Variația TIF cu gradul de etoxilare al surfactanților neionici de tipul $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$ pentru emulsiile benzen-apă (o), heptan-apă (x), ciclohexan-apă (●) din literatură. TIF pentru $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$ (Δ).

$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$ scoase din literatură *. În general, se observă că, cu cît o hidrocarbură este mai solubilă în soluția unui agent neionic, cu atît mai coborîtă este TIF. Acest fapt completează regula lui Bancroft pentru o anumită temperatură (cu cît solubilitatea agentului la temperatura respectivă este mai mare în faza uleioasă, probabilitatea de formare a emulsiei de tip A/U crește).

Deoarece TIF variază foarte mult ca natura fazei uleioase, și corelația dintre TIF și valorile HLB trebuie să difere în funcție de diferitele emulsii studiate. Acest lucru este ilustrat în figura 4, unde valorile HLB au fost calculate după formula:

$$\text{HLB} = \frac{E}{5} \qquad (1)$$

în care E reprezintă conținutul de etilenoxid, %. Trasarea dreptelor din figura 4 poate folosi la determinarea corecției necesară pentru „valoarea HLB cerută de ulei". Aceasta va fi tocmai HLB pentru agentul neionic al cărui TIF este cu 20—60°C mai mare decît temperatura de păstrare a emulsiei. HLB-ul unui emulgator este sensibil în raport cu temperatura și datorită variației distribuției agentului neionic între fazele apoasă și neapoasă, conform relației propuse de Davies [3];

$$(\text{HLB}—7) = 0{,}36 \ln (C_a/C_n) \qquad (2)$$

în care C_a reprezintă concentrația emulgatorului în faza apoasă și C_n concentrația emulgatorului în faza neapoasă.

În figura 5 sînt reprezentate TIF pentru emulsiile la care faza neapoasă a fost alcătuită dintr-un amestec de uleiuri în proporții variabile. Se observă o variație

* Valorile temperaturii de inversare a fazelor găsite de noi pentru emulsiile apă-ulei (în volume egale) stabilizate cu $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$ sînt reprezentate, de asemenea, în figura 3. Aceste valori s-au încadrat foarte bine în variația găsită de alți cercetători pentru TIF în funcție de gradul de etoxilare pentru acest tip de agenți neionici.

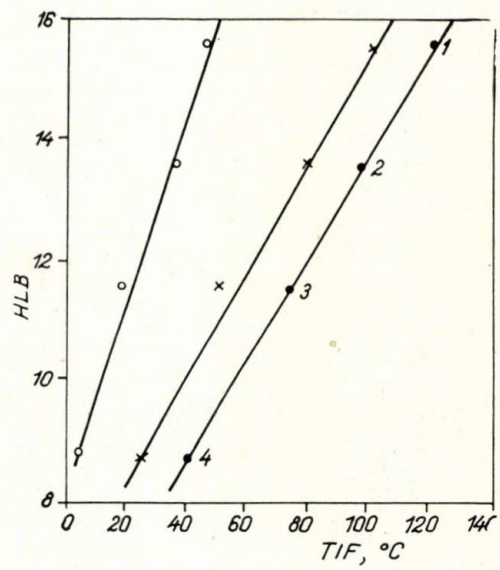


Fig. 4. Corelația dintre valorile HLB ale surfactanților neionici și TIF în emulsii benzen-apă (o), heptan-apă (x), ciclohexan-apă (●) stabilizate cu:
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{15}H$(1); $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_9H$ (2);
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$ (3); $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{3+4}H$ (4).

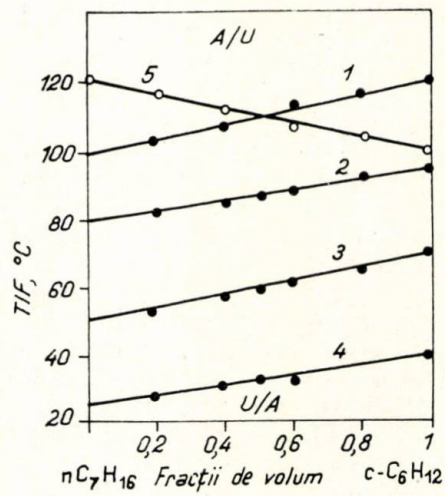


Fig. 5. Efectul amestecului de *n*-heptan și ciclohexan asupra TIF pentru emulsiile stabilizate cu:
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{15}H$ (1); $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_9H$ (2);
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$ (3); $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{3+4}H$ (4);
$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$ (5).

liniară, TIF pentru sistem putîndu-se obține din expresia:

$$\text{TIF (amestec)} = \text{TIF } (A) f_A + \text{TIF } (B) f_B \qquad (3)$$

TIF (A) și TIF (B) sînt temperaturile de inversare pentru emulsia preparată numai cu uleiul A, respectiv numai cu B, în raport egal de faze (o parte apă și o parte ulei), f_A și f_B reprezentînd fracțiunile de volum ale uleiurilor A și B în amestec.

În figura 6 este reprezentată variația TIF cu mărimea raportului dintre faza apoasă și neapoasă. Se observă că, în general, TIF rămîne neschimbată pentru un domeniu destul de mare de variație a raportului celor două faze, fapt ce indică efectul puternic al temperaturii asupra tipului emulsiei în cazul utilizării emulgatorilor neionici, spre deosebire de emul-

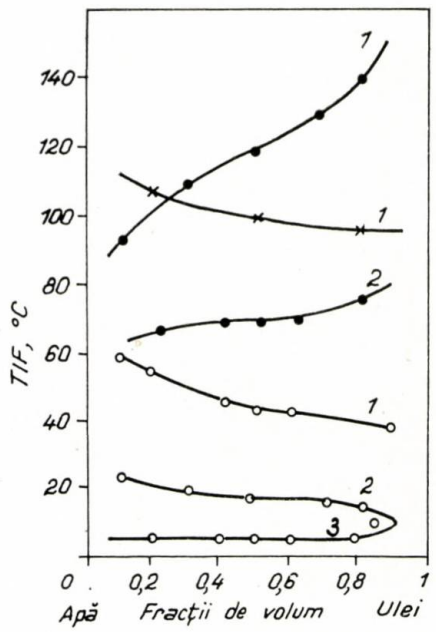


Fig. 6. Efectul variaţiei fracţiunilor de volum al apei şi uleiului asupra TIF pentru emulsiile benzen-apă (o) heptan-apă (x), ciclohexan-apă (•) stabilizate cu: $C_{12}H_{25}O\,(C_2H_4O)_{15}\,H$ (1); $C_{12}H_{25}O\,(C_2H_4O)_{15}\,H$ (2); $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{3+4}\,H$ (3);

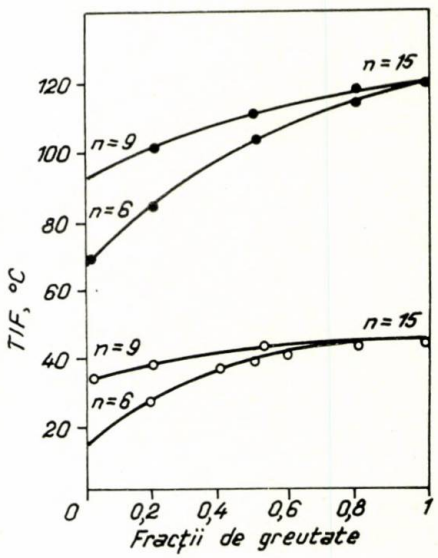


Fig. 7. Efectul amestecului de surfactanţi neionici asupra TIF pentru emulsiile benzen-apă (o) şi ciclohexan-apă (.).

gatorii ionici. Dependenţa TIF de raportul volumelor fazelor se accentuează pe măsura creşterii lanţului etilenoxidic şi se manifestă, mai ales, faţă de hidrocarburile saturate. În cazul agenţilor neionici de tipul nonilfenilpolietilenoxideterilor, tendinţa de variaţie a TIF în funcţie de raportul dintre volumele fazelor se accentuează pe măsura micşorării lanţului polietilenoxidic şi, mai ales, faţă de hidrocarburile aromatice [13].

În cazul emulsiilor stabilizate cu amestec de doi agenţi neionici cu grade diferite de etoxilare, se observă că TIF variază monoton între TIF ale surfactanţilor individuali, rămînînd întotdeauna mai mare decît TIF rezultată din media artimetică (fig. 7). Rezultatul concordă cu faptul că valoarea HLB pentru un amestec de agenţi neionici nu s-a găsit întotdeauna egală cu media valorilor HLB pentru agenţii respectivi [7].

Bibliografie

1. Griffin, W. C. J. Soc. Cosmetic Chemists **1**, 1949, p. 311.
2. Brown, G. L., Fineman, M. N. şi Greenwald, H. L. Anal. Chem. **28**, 1956, p. 1963.
3. Davies, J. T. Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2-nd, London, 1957, **1**, 1957, p. 426.
4. Ross, S., Chen, E. S., Becher, P. şi Renauto, H. J. J. Phys. Chem. **63**, 1959, p. 1 681.
5. Becher, P. J. Soc. Cosmetic Chemists **11**, 1960, p. 325.
6. Gorman, W. G. şi Hall, G. D. J. Pharm. Sci. **52**, 1963, p. 442.
7. Becher, P. şi Birkmeier, R. L. J. Am. Oil Chemists Soc. **41**, 1964, p. 169.
8. Griffin, W. C. J. Soc. Cosmetic Chemists **5**, 1954, p. 249.
9. Shinoda, K., V-th International Congress on Surface Active Substances, Barcelona, 1968, p. 275.
10. Shinoda, K. şi Arai, H., J. Phys. Chem. **68**, 1964, p. 3 485.
11. Shinoda, K. J. Colloid Interface Sci., **24**, 1967, p. 4.
12. Arai, H. şi Shinoda, K. J. Colloid Interface Sci., **25**, 1967, p. 396.
13. Shinoda, K. şi Arai, H. J. Colloid Interface Sci., **25**, 1967, p. 429.
14. Saito, H. şi Shinoda, K. J. Colloid Interface Sci., **24**, 1967, p. 10.
15. Shinoda, K. şi Ogawa, T. J. Colloid Interface Sci., **24**, 1967, p. 56.
16. Shinoda, K. şi Saito, H. J. Colloid Interface Sci., **30**, 1969, p. 258.
17. Becher, P. Emulsions 2-nd. ed. Reinhold, New York, 1966, p. 158 — 164.

Ştiri din întreprinderi

Peste parametrii proiectaţi

În urma unor studii întreprinse de Combinatul de îngrăşăminte chimice-T. Măgurele au fost evidenţiate importante rezerve în folosirea instalaţiilor. Eliminarea locurilor înguste prin montarea unor utilaje simple, fabricate în ţară, a permis sporirea capacităţii fabricii cu 10%. Valorificarea rezervelor interne permite să se anticipeze realizarea în acest an, peste prevederi a 16 000 tone substanţă activă pe bază de fosfor, azot şi potasiu, cantitate cu ajutorul căreia vor fi fertilizate 80 000 ha de teren agricol.

La Policolor — 16 produse noi

16 produse noi va realiza în acest an Întreprinderea de lacuri şi vopsele „Policolor". Între acestea se numără: lacuri poliesterice, grunduri de texturare, cerneluri, lac incolor, fabricate pentru prima oară în ţară şi solicitate de combinatele de exploatare şi industrializare a lemnului pentru operaţiunile de finisare a plăcilor aglomerate.

Primul calculator electronic din industria chimică

Prima etapă de studii a primului calculator electronic din cadrul industriei noastre chimice s-a încheiat cu succes la instalaţia de etilenă a Combinatului petrochimic-Piteşti. El furnizează date cu privire la toţi parametrii instalaţiei, afişînd la fiecare patru ore o listă a parametrilor ce depăşesc limitele minime sau maxime admise.

▲ ▲ ▲

V. Cristescu

Pelox, un nou medicament antireumatic românesc — extract lichid izotonizat din nămol de Techirghiol

Produs original românesc, după metoda V. D. Narti. Din punct de vedere chimic, extractul Peloid (Pelox) de Techirghiol se prezintă ca o soluţie limpede, stabilă, cu densitatea 1,062 la 21°C; are o reacţie alcalină şi *p*H peste 7,6—8,0. Mineralizaţia totală a peloid-extractului atinge pînă la 95 g/kg. Soluţia izotonizată conţine: Cl = 5,103; Br = 0,007; Mg = 0,392; NO3 = 0,086; SO_4 = 0,835; PO_4 = 0,046; HCO_3 = 0,099; Na + K = 2,969; Ca = 0,032; Fe, I, Al abs. Total: 9,569 g/kg.

Folosindu-se cromatografia de migrare diferenţială descendentă, într-un sistem de solvenţi format din alcool butilic — acid acetic — apă (150: 30 : 70), timp de 48 de ore la temperatura camerei, după hidroliza prealabilă a peloid — extractului în prezenţa a HCl 5 N, timp de 2 ore la 2 atm, pe cromatogramele obţinute s-au separat: lizină, cisteină, serină, glicocol, acid α-aminobutiric, acid β-aminobutiric, metionină, tirozină, acid glutamic, valină, fenilalamină, leucină.

Pelox are efecte antiinflamatorii, antalgice, decontracturante, decongestive şi biotrofice stimulatoare. Unul dintre cele mai impresionante efecte ale peloid-extractului este capacitatea rezorbtivă şi decongestionantă pe care o exercită asupra edemelor trofice sau de stază, precum şi a exudatelor de la nivelul articulaţiilor.

Efectele sedative antalgice se instalează de cele mai multe ori precoce, sedarea durerilor se face progresiv, pînă la dispariţia lor. În unele cazuri (cînd procesul reumatismal este foarte vechi), durerea este înlocuită cu o uşoară senzaţie de amorţeală sau jenă difuză locală. În orice caz, eficacitatea Peloxului este strîns legată de precocitatea procesului patologic sau de natura maladiilor asociate.

Efectele antispastice decontracturante se manifestă asupra diferitelor grupe musculare în contractură, fapt care se evidenţiază prin creşterea mobilităţii la spondilitici şi spondilozici, sau prin redresarea poziţiilor vicioase în sechele după reumatism neuroatrofic. Contracturile apărute în discopatii sau hernii de disc cedează destul de repede.

Toleranţa produsului administrat la şobolani adulţi de 160 g este foarte bună. Dozele de 1, 5, 10 şi 15 ml, subcutan, intramuscular, intravenos, repetate, au fost bine tolerate. Totuşi, cei care au primit doza de 10—15 ml au avut scăderi ponderale.

Cercetările experimentale asupra animalelor cărora li s-au produs procese reumatice: pe 30 de şobolani s-au produs artrite cu adjuvant Freund. Leziunile au apărut din a 10-a zi şi au fost lăsate să evolueze 21 de zile. Patru din cei 8 şobolani ale căror leziuni la membrele anterioare şi caudal au mers pînă la necroze, au primit 0,5 ml Pelox intramuscular la 2 zile, timp de 20 de zile, iar ceilalţi 4 au fost păstraţi ca martor. În condiţii egale, s-a remarcat după 20 de zile că oedemul a retrocedat mai repede la cei trataţi cu Pelox, decît la martori. Nu s-au făcut diferenţieri în ceea ce priveşte greutatea, starea generală, apetitul.

Se recomandă, în fazele subacute, dar, mai ales, în fazele cronice degenerative ale afecţiunilor reumatismale (artroze ale membrelor, discopatii şi spondiloze cu lombosciatalgii, spondilită anchilopoetică între pusee, reumatism neuroatrofic, forme algodistrofice, reumatism abarticular).

Contraindicaţii: reumastism poliarticular acut, cît şi cel cardioarticular.

Posologie şi mod de administrare: preparatul se administrează în injecţii intramusculare, intragluteal sau „locodolenti", în formă de infiltraţii (periarticular, paravertebral), ionizări şi ultrasonoforeză. În primele 2—3 zile se injectează cîte 1—2 ml, apoi doza se măreşte progresiv pînă la 5 ml (injecţiile se fac zilnic). Durata seriei de tratament: 15—30 zile.

Tratamentul trebuie strict individualizat şi se face numai sub control medical. Pelox poate fi administrat singur sau asociat cu medicaţia uzuală.

Efecte secundare: în procesele inflamatorii (în special în spondilita anchilopoetică) se poate constata în primele 10 zile de tratament cefalee, uşoară hipertenie, ameţeli, creşterea VSH şi exacerbarea durerilor. De obicei; aceste reacţii se observă după doze ce depăşesc 4 ml şi care dispar rapid după diminuarea posologiei.

Rezultate terapeutice: experimentările clinice efectuate la centrul de reumatologie — Bucureşti de sub conducerea prof. dr. I. Stoia, şi anume modificările clinice şi biologice produse de Pelox în procesele reumatice au relevat următoarele: s-a administrat timp de 2 ani Pelox la 403 bolnavi; 102 au fost urmăriţi sistematic clinic, biologic şi radiologic; 61 au avut artroze, 24 S.A. şi 17 P.R. s-au făcut tratamente pe perioade de 19 zile, la 8 luni, cu Pelox, în injecţii, 1—3 ml zilnic sau la 2 zile I.M. şi locodolenti în infiltraţii, ionizări, U.S. (tabela 1).

Toleranţa produsului a fost bună. Rezultatele au fost bune în 79 de cazuri, mediocre în 18 şi nule în 5 cazuri; nu s-au produs agravări. VSH s-a normalizat după tratamente îndelungate; în primele 20 zile au crescut în 51 de cazuri, a rămas acelaşi în 25, a scăzut

Tabela 1

BOLNAVI TRATAŢI CU PELOX

Afecţiunea			Grupa de vîrstă				Modul de aplicare				Rezultate		
Reumatism degenerat	S.A.	P.C.E.	15—30	30—40	40—50	peste 50	Injecţii i.m.	Infiltraţii	Ionoforeză	Ultrasonoforeze	Bune	Mediocre	Nule
61	24	17	6	14	14	68	92	31	26	11	79	18	5

în 26 de cazuri. Semnele generale s-au ameliorat, mobilitatea a crescut, contractura a cedat. S-au putut remarca acţiunea stimulatore biotrofică şi cedarea algiilor, în special, în artroze. S-au obţinut următoarele modificări clinice şi biologice: antiinflamatorii, antialgice, decontracturante, decongestionante, biotrofice stimulatoare.

Dr. Agîrbiceanu şi dr. Constantinescu de la Institutul de Balneologie şi Fizioterapie Bucureşti aplicînd Pelox la peste 200 de bolnavi cu reumatism abarticular, sechele după fracturi, boală artrozică cu diferitele ei forme, sindrom de ischemie periferică, discopatii în stadiu subacut şi cronic, au urmărit modificările unor sindroame aparţinînd acestor boli prin care să se asigure o funcţionalitate mai bună a bolnavilor. În acest sens, acţiunea Peloxului s-a manifestat prin: efecte trofice, vasodilataţie cutanată, efecte antispastice decontracturante, antiinflamatorii, decongestionante, precum şi efecte sedative antialgice.

Avantajele terapeutice se evidenţiază prin mărirea spectrului indicaţiilor terapeutice, care depăşeşte cu mult limitele indicaţiilor balneoterapiei cu nămol, punîndu-se la dispoziţia medicinii un produs de o eficacitate şi comoditate în aplicare, cu eliminarea reactivărilor şi asteniilor de cură (cum se întîmplă în cura de nămol).

Ţinînd seama de mecanismul patogenic al artrozelor, de posibilităţile Peloxului de a modifica favorabil procesul patogenic, prof. dr. Opreanu şi colab. au încercat acest medicament în reumatismul degenerativ: spondiloza cervicală cu algodistrofia membrelor superioare a fost cea mai frecvent întîlnită; (28 cazuri). Urmează coxoza (16 cazuri); gonartroza (16 cazuri); spondiloza lombară cu lombosciatică (12 cazuri); poliartroza (11 cazuri) şi spondiloza lombară cu algodistrofii ale membrelor inferioare (3 cazuri). S-a folosit administrarea de Pelox sub formă de injecţii intramusculare zilnice, timp de 15—30 zile, cu următoarele rezultate:

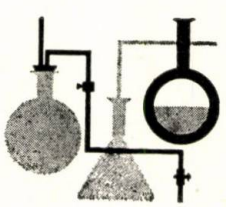
Din cele 28 de cazuri de spondiloză cervicală, numai în 3 cazuri tratamentul nu a dat rezultatele scontate. Din cele 12 cazuri cu spondiloză lombară, 9 bolnavi au reacţionat foarte bine la Pelox, 2 bine şi un singur bolnav nu a reacţionat la tratament. Coxozele au fost mai rezistente; din 12 cazuri tratate, numai 3 au răspuns foarte bine, 5 au fost uşor ameliorate, iar restul nu a răspuns la tratament. Din 16 cazuri de gonartroze, 9 au beneficiat evident. 3 din cele 11 cazuri de poliartroze, după 2 săpătămîni de tratament cu Pelox, nu au răspuns la tratament. Din restul de 8, 5 au beneficiat evident, iar în 3 cazuri simtomele clinice au fost ameliorate. Din cele 12 cazuri de spondiloză lombară, 9 au răspuns foarte bine la tratamentul cu Pelox. Din cele redate se constată că spondilozele cu algodistrofii au beneficiat cel mai mult de tratamentul cu Pelox. Rezistenţa la tratament a artrozelor s-a datorat ortostatismului, poziţii vicioase, în primul rînd, apoi vîrstei bolnavilor şi vechimii bolii.

Conservare: la temperatura camerei, la adăpost de lumină.

Prezentare: cutii cu 10 fiole de 2 ml; ambalaje clinice cu 100 fiole de 2 ml.

Bibliografie

1. Agîrbiceanu, T. şi Constantinescu, D., Rezultate terapeutice obţinute prin utilizarea Peloid extr. din nămol de Techirghiol după metoda V. D. Narti. Viaţa Medicală nr. 9, 1962.
2. Avacum, T. prospect Pelox I.C.S.M.C.F.
3. Dinculescu, T., Elemente de balneofizioterapie Ed. IMF Bucureşti 1955.
4. Opreanu, I. şi colab., Cercetări asupra acţiunii terapeutice a Peloid extractului de Techirghiol în reumatismul degenerativ. Studii şi cercetări de balneologie VI/1964.
5. Opreanu, I. şi colab., Eficienţa tratamentului cu Extract de nămol de Techirghiol injecţii intramusculare asupra artrozelor. Studii şi cercetări de balneologie VI/1964.
6. Sturza, M. Manual de balneologie. Ed. de Stat Bucureşti 1950.
7. Stoia, I., Anastasescu, G. şi colab., Studiul indicaţiilor şi contraindicaţiilor Extractului Peloid de Techirghiol în bolile reumatismale. Caiet documentar studii şi instructaje de reumatologie, 1965.
8. Ţuculescu, I., Biodinamica lacului Techirghiol. Ed. Academiei R.S.R. 1965.
9. Zirra, A. M. şi colab., Studiul comparativ asupra modului de acţiune şi reacţiile organismului în urma tratamentului cu nămol de Techirghiol sau a extractelor sale naturale. Studii şi cercetări de balneologie 1962.
10. Agîrbiceanu şi colab., Determinări farmacologice şi imunologice pe animale cu produsul Extract de nămol., I.B.F. 25.IV.1964.



M. Csatt, Gh. Văsaru şi P. Gheţe

METODE DE CONVERSIE A METANULUI

Tehnica separărilor de izotopi pune la dispoziţia cercetării produşi îmbogăţiţi izotopic sub diferite forme, mai mult sau mai puţin simple, mai uşor sau mai greu de conservat sau de manipulat. Aceşti produşi constituie materia primă de la care se pleacă pentru producerea unei largi game de compuşi marcaţi.

În lucrarea de faţă ne vom referi la unele metode de conversie a metanului îmbogăţit în ^{13}C într-o cascadă de termodifuziune, în compuşi solizi, mai uşor de păstrat şi manipulat, şi anume în carbon elementar, $BaCO_3$ sau KCN.

Toate metodele la care ne vom referi sînt cantitative, relativ simple şi au comun o primă etapă, şi anume arderea metanului în exces de oxigen [1,2]. Procesul de ardere se face conform reacţiei:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

În acest scop, amestecul CH_4—O_2 este trecut succesiv peste două filamente de platină încălzite electric, fiind răcit în intervalul dintre cele două filamente.

Sistemul de conversie $CH_4 \rightarrow CO_2$ poate fi operat fie în regim pulsat (discontinuu, în şarje), prin utilizarea unor supape electromagnetice, fie în regim cvasicontinuu, prin utilizarea unor supape reductoare de presiune [3].

1. Conversia metanului la carbon elementar

Bioxidul de carbon rezultat din arderea metanului serveşte ca materie primă pentru obţinerea carbonului elementar. Reducerea acestuia se face în două etape [2,4]:

a) reducerea CO_2 la CO, la o temperatură în jurul lui 400°C, reacţia fiind catalizată cu pulbere de zinc:

$$CO_2 \xrightarrow{Zn} CO + ZnO \qquad (2)$$

b) reducerea CO la carbon elementar, la temperatura de aproximativ 600°C, reacţia fiind catalizată cu pulbere de fier:

$$2CO \xrightarrow{Fe} C + CO_2 \qquad (3)$$

În schema prezentată în figura 1, prima etapă are loc în reactorul superior (un tub de cuarţ lung de 50 cm şi cu diametrul interior de 12 mm), în care s-au introdus 10 g pulbere de zinc.

Pierderile ce apar în procesul conversiei $CO_2 \rightarrow CO$ sînt evaluate la aproximativ 4% [5].

În reactorul inferior din aceeaşi figură are loc reacţia (2) şi:

$$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O \qquad (4)$$

pe 20—25 mg fier.

Pentru mărirea randamentului acestei conversii poate fi mărit diametrul reactorului inferior, oferind astfel o suprafaţă mărită pe care se dispersează catalizatorul de fier [6].

Hidrogenul, folosit ca gaz de circulaţie, mai asigură şi regenerarea catalizatorului de zinc, conform reacţiei:

$$ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O \qquad (5)$$

permiţînd folosirea continuă a acestuia.

Dozarea hidrogenului este asigurată cu ajutorul unei supape şi al unui debitmetru, iar pentru înlăturarea apei se utilizează o capcană cu gheaţă carbonică.

Presiunea iniţială a CO_2 în reactorul superior este de 500—600 torri, reacţia de conversie durînd timp de aproximativ o jumătate de oră, la o viteză de circulaţie a CO_2 de 200—400 cm^3/min. Apoi se încălzeşte reactorul inferior la 550°C [7] — 600°C [4] şi se ridică presiunea la 800 torri.

Se adaugă hidrogen, pentru ca presiunea să nu scadă şi să satisfacă stoichiometria reacţiei globale:

$$2H_2 + CO_2 \rightarrow C + 2H_2O \qquad (6)$$

Prin reducerea cantităţii de vapori de apă din sistem, se asigură şi o reducere a pierderilor provocate de reacţia:

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2 \qquad (7)$$

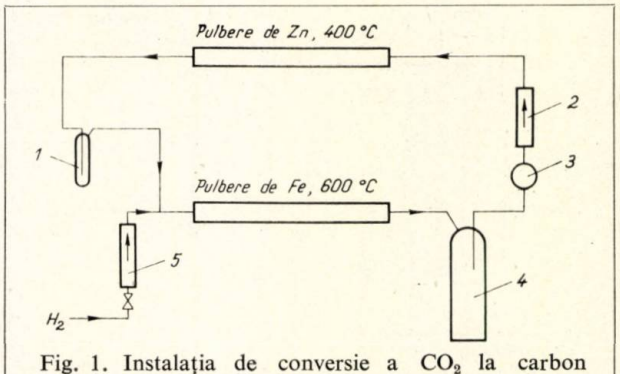


Fig. 1. Instalaţia de conversie a CO_2 la carbon elementar:
1 — trapă CO_2; *2* — debitmetru; *3* — pompă; *4* — rezervor CO_2 gaz; *5* — debitmetru.

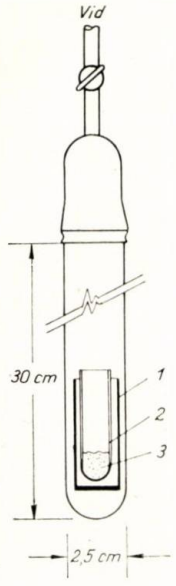


Fig. 2. Aparat pentru purificarea carbonului elementar:
1 — creuzet; *2* — tub de cuarț; *3* — probă.

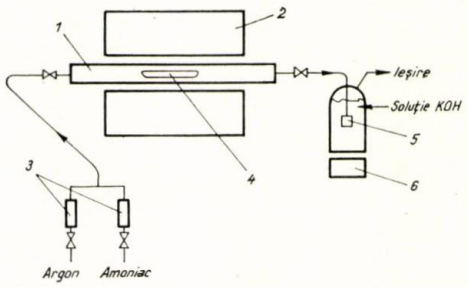


Fig. 3. Aparat pentru prepararea $K^{13}CN$ din carbon elementar:
1 — tub de cuarț; *2* — cuptor, 1200°C; *3* — debitmetre; *4* — carbon elementar în capsulă de cuarț; *5* — frită sticlă; *6* — agitator magnetic.

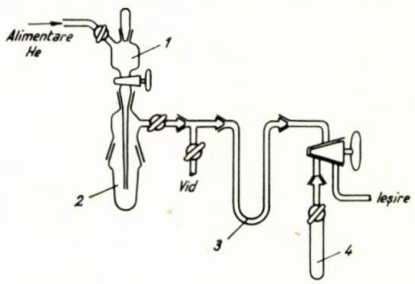


Fig. 4. Aparat pentru prepararea probelor de CO_2 din $K^{13}CN$:
1 — pîlnie de picurare; *2* — vas de reacție; *3* — trapă de răcire; *4* — fiolă de probă.

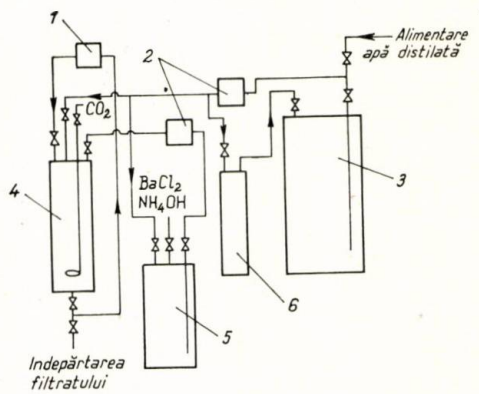


Fig. 5. Schema instalației de preparare a $BaCO_3$:
1 — pompă circulație; *2* — pompă; *3* — rezervor apă distilată deionizată; *4* — vas de reacție; *5* — vas de agitare; *6* — deionizator.

Catalizatorul de fier, care la sfîrșitul reacției apare încorporat în carbon (determinarea acestuia putîndu-se face prin analiza prin activare cu neutroni) poate fi înlăturat prin tratare cu HCl la temperatura de 1000°C și la presiunea de 0,5—1 at. În acest scop, carbonul se așază într-un creuzet de cuarț (fig. 2), și după evacuarea tubului de reacție, acesta se umple cu HCl uscat, la presiunea de 0,5 at, plasîndu-se apoi într-un cuptor cu inducție, a cărui temperatură se fixează la circa 1000—1100°C. Clorura de fier ce se formează se evaporă, condensînd apoi pe pereții vasului de reacție. În acest proces de purificare nu se produce practic nici o diluție izotopică. Ciclul de purificare poate fi repetat, ajungîndu-se ca din cantitatea inițială de fier dintr-o probă de 0,2 g carbon (cu 2—4% Fe [4]; 7% Fe [9]) după 6 ore, să mai rămînă doar 0,005% conținut de Fe, [2].

Pentru obținerea unor cantități mai mari de carbon, tubul de combustie trebuie refăcut, îngustîndu-i-se orificiul de ieșire în vederea micșorării retrodifuziunii $FeCl_3$. Printr-o dimensionare optimă a acestui orificiu poate fi asigurată eliminarea întregului conținut de Fe într-o singură experiență [3].

Prin alegerea unei temperaturi optime de operație, poate fi asigurat un randament mărit al instalației de preparare a carbonului elementar. La alegerea acesteia trebuie avut în vedere faptul că pe lîngă reacția principală, de formare a carbonului elementar, mai există și o reacție secundară cu formare de metan.

Pentru operări efectuate în domeniul de temperaturi cuprins între 550 și 670°C, s-a observat că, la temperaturi mai scăzute, viteza de reacție este mai mare, atît pentru reacția principală, cît și pentru cea secundară, dar, pe măsura formării metanului, aceste reacții încetează [11]. Operarea efectuată la temperatura optimă de 630°C a condus la obținerea unei șarje de 20 g C cu 1 g Fe în aproximativ 5 ore. Performanța optimă atinsă a fost șarja de aproximativ 20 g C cu 98,6% ^{13}C [12].

2. Conversia metanului la KCN

Dintre metodele recomandate pentru prepararea KCN [13], cea mai convenabilă pare a fi cea propusă de A b r a m s [14]. În acest caz, carbonul elementar preparat ca mai înainte servește ca materie primă. Peste el se trece NH_3 la temperaturi cuprinse între 1000 și 1200°C, care apoi este absorbit în soluție de KOH. Schema instalației este dată în figura 3.

Viteza reacției este foarte sensibilă la Fe încorporat în carbonul elementar, fapt pentru care este necesară utilizarea unui carbon foarte pur. În aceste condiții, 90—91% din carbonul inițial se regăsește în KCN. Raportul izotopic al soluției de KCN s-a determinat prin convertirea probelor în CO_2, în vederea măsurătorilor la spectrometrul de masă.

În figura 4 se prezintă aparatul destinat conversiei $KCN \rightarrow CO_2$. Soluția de KCN se introduce în tubul de reacție, căreia, cu ajutorul unei pîlnii de picurare, i se adaugă o soluție de permanganat de potasiu. După 5—10 min se adaugă un exces de H_2SO_4 și se introduce He pentru antrenarea CO_2 în capcana cu azot lichid. Produsul este colectat într-o fiolă de probe. Conținutul în ^{13}C al produsului a fost de 93,1%, 91% din ^{13}C inițial regăsindu-se sub formă de cianură, [15].

3. Conversia metanului la $BaCO_3$

Prima etapă a preparării $BaCO_3$ o constituie tot arderea CH_4 şi obţinerea CO_2. Variantele cele mai convenabile din punct de vedere cantitativ sînt:

a. Produşii de combustie proveniţi din arderea CH_4 se absorb într-o soluţie de NaOH, care apoi se tratează pentru înlăturarea Na_2CO_3. Apoi, carbonul îmbogăţit apare în precipitatul de $BaCO_3$, prin adăugarea unui exces de $BaCl_2$ soluţiei de NaOH [1]:

$$CO_2 + 2NaOH + BaCl_2 \rightarrow BaCO_3 + 2\ NaCl + H_2O \quad (8)$$

b. Absorbţia CO_2 în soluţie de $Ba(OH)_2$:

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O \quad (9)$$

Această metodă a fost utilizată într-o instalaţie complexă, prevăzută cu o linie adiţională pentru obţinerea carbonului elementar [7].

c. În fine, metoda ce utilizează reacţia:

$$CO_2 + BaCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow BaCO_3 + 2NH_4Cl + H_2O \quad (10)$$

într-o instalaţie de tipul celei din figura 5, operarea făcîndu-se discontinuu (în şarje). Aici, $BaCl_2$ şi NH_4OH sînt amestecate cu apă distilată deionizată.

Vasul de reacţie propriu-zis, din oţel inoxidabil, este prevăzut în interior cu o buclă de dispersare uniformă a CO_2, viteza acestuia fiind controlată de un regulator de presiune.

Interiorul vasului se spală cu apă distilată deionizată şi tot aici se spală şi se colectează şi $BaCO_3$. Acest vas este etanş, putînd fi vidat şi presurizat, pentru uşurarea operaţiilor de filtrare şi spălare.

$BaCO_3$ ce apare sub formă de precipitat se colectează pe hîrtie de filtru, întinsă pe un disc sinterizat, la baza vasului de reacţie. În primele experienţe, fără utilizarea pompei de circulaţie, s-a ajuns la o recuperare de 91—95% din carbonul utilizat. Prin intercalarea pompei se asigură, însă, o circulaţie a filtratului şi o amestecare a soluţiei din vas, conducînd la o recuperare de 97,6% a carbonului [10]. Utilizarea pompei are, însă, dezavantajul că produce o abraziune a pieselor mobile ale acesteia, în timpul vehiculării filtratului [11].

Soluţia poate fi agitată şi cu un agitator magnetic. Cu aceste îmbunătăţiri, pot fi produse şarje de 20 g $BaCO_3$ în aproximativ 4 ore, cu o recuperare a carbonului, în acesta, de 98%, putîndu-se atinge un conţinut de 90—91% ^{13}C în aproximativ 2 kg $BaCO_3$ [16—17].

Se remarcă faptul că în literatură sînt descrise mai multe metode de obţinere a $BaCO_3$ (bazate pe utilizarea CO_2 şi BaS), prin carbonatarea BaS, [18—19] sau procedeele în contracurent [20], dar în acestea contaminarea cu sulf este mult prea pronunţată pentru a fi utilizate în scopul propus.

Concluzii

O analiză din punctul de vedere al preţului produsului îmbogăţit izotopic arată că atît carbonul elementar, cît şi $BaCO_3$ se situează cam la aceeaşi valoare [21], dar metodele de preparare a carbonului elementar par de preferat. Într-adevăr, metodele de conversie a CH_4 la carbon elementar permit atingerea unui grad de recuperare de 97,1% în ^{13}C [22], în timp ce metodele de conversie a CH_4 la $BaCO_3$, de numai 95%.

În cazul utilizării metodei de conversie a CH_4 la carbon elementar apar, însă, probleme de etanşare mai serioase, datorită operării cu faze gazoase, în timp ce în cazul metodei de conversie la $BaCO_3$ acestea sînt mai puţin importante, în schimb instalaţia este mai complicată.

Din punctul de vedere al toxicităţii substanţelor de lucru, această problemă apare în toate cele trei cazuri examinate (CO la a), KCN la b) şi $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$ la c).

Metoda descrisă pentru obţinerea KCN este cea mai complicată, deoarece presupune prepararea în prealabil a carbonului elementar, deci conţine şi metoda a).

După caz şi necesităţi, poate fi aleasă una sau alta dintre metodele de conversie descrise, neexistînd factori prea categorici care să favorizeze una sau alta dintre ele.

Bibliografie

1. Haubach, W. J., Eck, C. F., Rutherford, W. M. şi Taylor, W. L. Raport MLM — 1239, p. 17 Mound Laboratory, Miamisburg, Ohio, 1965.
2. Eichelberger, J. F., Grove, G. R. şi Jones, L. V. Raport MLM — 1254, 1965, p. 14.
3. Liner, J. C. Raport MLM — 1530, 1968, p. 10.
4. Rutherford, W. M. , J. Am. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 179.
5. Liner, J. C., Raport MLM — 1611, 1969, p. 18.
6. Liner, J. C., Raport MLM — 1728, 1970, p. 20.
7. Rutherford, W. M., Chem. Eng. **17**, 1967, p. 176.
8. Walter, P. L., Rakszawski, J. F. şi Imperial, G. R., J. Phys. Chem. **63**, 1959, p. 133; **63**, 1959, p. 140.
9. Eichelberger, J. F., Grove, G. R. şi Jones, L. V. Raport MLM — 1274, 1965, p. 10.
10. Liner, J. C. Raport MLM — 1753, 1970, p. 18.
11. Liner, J. C. Raport MLM — 1768, 1970, p. 9.
12. Liner, J. C, Raport MLM — 1886, 1971, p. 7.
13. Murray, A. şi Williams, D. L. Organic Synthesis with Isotopes Part I, Intersc. Publ. Inc· N.Y. 1958.
14. Abrams, R. J. Am. Chem. Soc. **71**, 1949, p. 3 835.
15. Rutherford, W. M., Raport MLM — 1455, 1967, p. 12.
16. Liner, J. C. Raport MLM — 1816, 1971, p. 9.
17. Liner, J. C. Raport MLM — 1828, 1971, p. 14.
18. Posego, J. J., Barium Carbonate, US Patent 3467494 (Cl. 23—66 C 011b), 16 sept. 1969.
19. Schulze, A. Barium Carbonate of Low Sulfur Content, Ger. (East) 45070 (Cl. C. 01f) 5 ian. 1966.
20. Wehrmeyer, G., Milz, E., Bieber, W., Renhardt, P. şi Dahme, W., Barium Carbonate Ger. Offen., **1**, 907440 (Cl. C. 01f), 20 aug. 1970.
21. * * * Stable Isotope News, Spring 1972, BIO — RAD Labs Richmond, California.
22. Liner, J. C., Raport MLM — 1861, 1971, p. 8.

E. Perţe, M. Străjescu, M. Birou, L. Czegledi şi C. Ghiară

Aprecieri asupra formării şi comportării platinatului de calciu

Catalizatorii de Pt/Pt-Rh utilizaţi la oxidarea catalitică a amoniacului, în procesul de fabricaţie a acidului azo'ic, suferă, în timpul procesului, modificări structurale şi chimice însemnate, care provoacă pierderi în greutate.

Unii cercetători [1—3] susţin că pierderea în greutate ar avea loc în urma unei reacţii endoterme de ordinul întîi, avînd ca rezultat formarea PtO_2 volatil, stabil la temperaturi înalte, dar care la temperaturi joase se descompune. În alte lucrări [4, 5], se arată că, la aceeaşi presiune şi temperatură, cantitatea de platină ce se pierde este direct proporţională cu cantitatea de amoniac introdusă, iar creşterea pierderilor de platină, în aceleaşi condiţii, este proporţională cu presiunea şi temperatura. Aceeaşi dependenţă liniară de temperatură şi presiune o comportă şi formarea PtO_2. Pierderea mare de platină nu se poate explica numai prin volatilizarea ei în prezenţa oxigenului, ci şi prin intercalarea PtO_2 în mersul reacţiei.

Încercările privind recuperarea măcar a unei părţi din platina pierdută în instalaţiile de fabricare a acidului azotic durează de zeci de ani. Au fost cercetate o serie de procedee, fiecare avînd avantajele şi dezavantajele lui. Unul dintre ele se referă la folosirea capacităţii de captare pe care o are oxidul de calciu, aşezat în calea fluxului de gaze nitroase din instalaţiile industriale. Captarea platinei cu ajutorul oxidului de calciu nu se bazează pe acţiunea acestor straturi ca filtre, ci pe interacţiunea chimică dintre CaO şi platină.

Sikora şi colaboratorii [6] supun unei cercetări roentgenografice sedimentul de platină captat de granulele de oxid de calciu şi constată formarea unei combinaţii chimice, alături de mici cantităţi de platină metalică. După o serie de încercări cu alţi oxizi în calitate de captatori, ei ajung la concluzia că, datorită reacţiilor chimice ce au loc între oxidul de calciu şi platină, el se dovedeşte a fi cel mai eficace agent de captare. Se presupune că platina se oxidează şi se dagajă ca PtO_2 (singurul oxid stabil în condiţiile date), iar acesta reacţionează cu oxidul de calciu, dînd, după Janiczek [7], o combinaţie necunoscută, cu formula ipotetică $xCaO \cdot yPtO_2$. Experienţele efectuate de autor s-au limitat la compararea chimică şi roentgenografică a produsului rămas după filtrare în instalaţiile industriale, cu cîteva eşantioane arse de oxid de calciu şi platină pură sau acid hexacloroplatinic. Cercetările chimice s-au redus la determinarea orientativă a solubilităţii preparatelor în acid clorhidric şi determinarea calitativă, în soluţie, a platinei tetravalente, obţinută prin eliminări cu KCl şi prin reacţia în picături cu $SnCl_2$ [8]. În urma acestor cercetări, autorul trage următoarele concluzii:

— prăjirea CaO cu PtO_2,H_2 [$PtCl_6$], precum şi cu pulbere de platină metalică duce la preparate cu conţinut de platină, avînd aspect identic cu materialul de filtrare provenit din instalaţiile industriale;

— în toate aceste preparate, o parte din platină este metalică, iar cealaltă sub formă tetravalentă, care, după tratare cu acid clorhidric, trece în acid hexacloroplatinic.

Janiczek presupune că legarea CaO cu PtO_2 are loc în urma unei difuziuni lente în faza gazoasă a PtO_2. O prăjire mai îndelungată a acestor preparate ar duce indiscutabil la descompunerea unei însemnate părţi a substanţei formate. Aşa, de pildă, prăjirea repetată a platinatului tetrahidratat de calciu, $CaPtO_3 \cdot 4H_2O$, pentru obţinerea $CaPtO_3$ pur a dus întotdeauna la descompunere parţială şi la separare de platină metalică. Această presupunere şi aspectul difractogramei sugerează ideea că, în combinaţia bioxidului de platină cu oxidul de calciu, care se formează în procesul industrial, raportul CaO/PtO_2 este de 3 : 1, în analogie cu platinatul de bariu, $BaPtO_3 \cdot 2BaO$ [9].

Presupunerea că oxidul de calciu reţine în primul rînd formele volatile de platină pare destul de fundamentată; nu este exclusă nici posibilitatea ca pulberea de platină metalică să fie oprită pe stratul filtrant în mod mecanic şi apoi supusă unei combinări cu oxidul de calciu. După părerea unor autori [10], prezenţa monooxidului de azot accelerează această reacţie secundară.

Sikora [11] continuă cercetările, realizînd roentgenogramele pentru PtO_2 preparat după Adams [12], a PtO_2 englez (Johnson Mattey et Comp.) uscat la 150°C, a pulberii de platină obţinută de la periatul sitelor, a platinei metalice pure, a sedimentului de pe granulele de oxid de calciu din instalaţiile industriale şi a diferitelor amestecuri de oxid de calciu şi platină metalică, în diferite proporţii molare, calcinate la 900—1100°C. Toate probele indică o componenţă neschimbată, constatîndu-se prezenţa oxidului de calciu şi a platinei metalice, alături de existenţa unei faze noi, căreia autorii îi atribuie următoarea compoziţie: $xCaO \cdot yPtO_2$.

Partea experimentală

Pentru a aduce noi dovezi în favoarea reacţiei chimice dintre oxidul de calciu şi platină, s-a efectuat

un studiu asupra următoarelor probe (cu diferite rapoarte molare între componenți):

1. Oxid de calciu și pulbere de platină metalică.
2. Carbonat de calciu și pulbere de platină metalică.
3. Carbonat de calciu și hexacloroplatinat de amoniu.
4. Sedimentul captat de pe granulele de marmură ținută timp mai îndelungat, în condiții izoterme, la diverse temperaturi, în prezența platinei.

Pentru urmărirea mecanismului de reacție a probelor respective, a fost efectuată analiza termică a amestecurilor (1, 2 și 3) la un derivatograf Erdely-Paulik, tip OD-102, cu o viteză de încălzire de 6°C/min, pînă la 1200 și 1500°C, fără a menține probele în condiții izoterme la temperatura maximă.

Pentru identificarea produșilor finali și a celor intermediari, s-au înregistrat spectrele de difracție a razelor X, folosind metoda pulberilor Debye-Scherrer, la un aparat TU-R-60 Dresda, cu anticatod de Co și timp de expunere între 4 și 16 ore. Intensitatea liniilor s-a apreciat subiectiv, stabilind o scară gradată în 7 unități.

Rezultate și discuții

1. *CaO : Pt = 1 : 1*

Avînd în vedere faptul că oxidul de calciu se hidratează și se carbonatează rapid în prezența aerului, curba ATG (fig. 1) înregistrează fenomenul de descompunere a hidroxidului de calciu și a carbonatului de calciu printr-o pierdere în greutate, iar curba ATD, prin două efecte endoterme la 420 și 670°C. În timpul deshidratării, platina se oxidează parțial, oxidarea mai intensă avînd loc după pierderea bioxidului de carbon, ilustrată pe curba ATD printr-un efect exoterm, corelat cu o creștere în greutate pe curba ATG. Aici se petrece și o reacție chimică între oxidul de calciu și bioxidul de platină format, concluzie firească dacă se ia în considerare faptul că, față de creșterea mică în greutate pe curba ATG (de exemplu 1% în cazul raportului dintre CaO:Pt = 1 : 1), efectul exoterm înregistrat la 790°C este mult prea mare. Oxigenul captat se pierde pînă la 1000°C, procesul fiind înregistrat printr-o scădere în greutate pe curba ATG și un efect endoterm, la 960°C. Aspectul produsului rezultat la 1200°C este diferit de cel al amestecului inițial, deși au aceeași compoziție.

Analiza roentgenografică (fig. 2) nu indică o reacție totală între oxidul de calciu și platină, spectrul cuprinzînd și linii caracteristice celor doi reactanți. Sînt prezente și linii spectrale neidentificate, ceea ce demonstrează formarea unei faze noi (fig. 2.3).

La celelalte rapoarte molare (CaO:Pt = 2:1,3:1 și 4:1) comportamentul termic este asemănător, iar roentgenogramele evidențiază formarea aceleiași faze noi.

2. *$CaCO_3$: Pt = 1 : 1*

Comportamentul termic (fig. 3) al probelor în care s-a pornit de la carbonat de calciu și pulbere de platină metalică se poate rezuma în felul următor: două efecte endotermice, la 755 și 860°C, urmate de unul exotermic la 900°C și de unul, mic, endotermic, la 1005°C. În jurul temperaturii de 200°C începe procesul de descompunere, care se desfășoară în două etape: pînă la 800°C, fenomenul se manifestă lent, înregistrat fiind printr-o mică pierdere în greutate și un mic efect endotermic la 790°C,

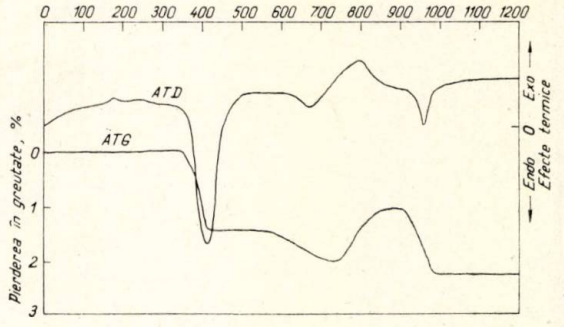


Fig. 1. Curba ATG și ATD a amestecului de CaO: Pt = 1:1.

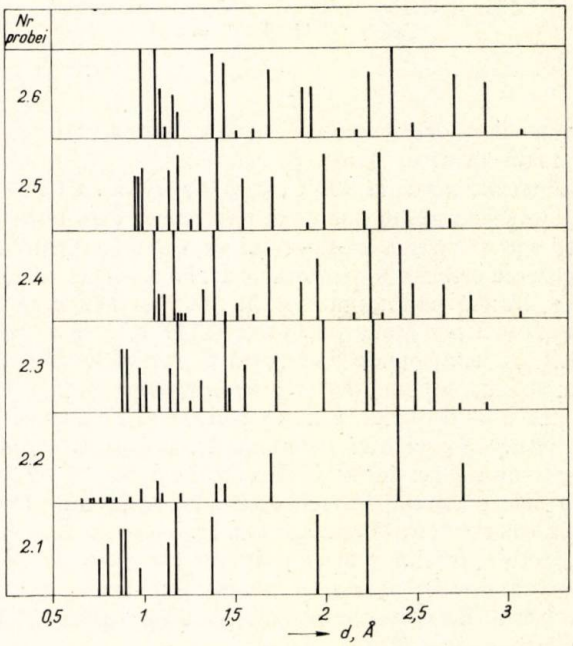


Fig. 2. Spectrele de difracție roentgen ale probelor obținute în urma tratamentului termic: platina metalică (2.1), CaO (2.2), CaO: Pt = 1:1 (2.3), $CaCO_3$:Pt = 1:1 (2.4), 2:1 (2.5) și 3:1 (2.6).

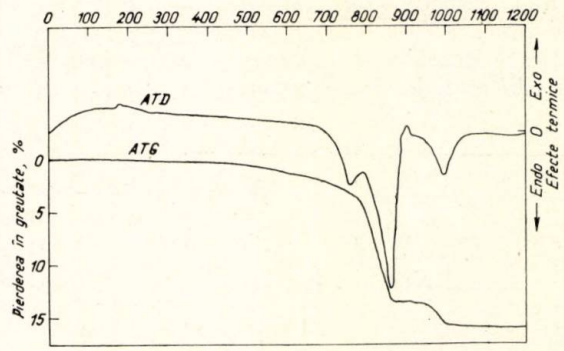


Fig. 3. Curba ATG și ATD a amestecului $CaCO_3$: Pt = 1:1.

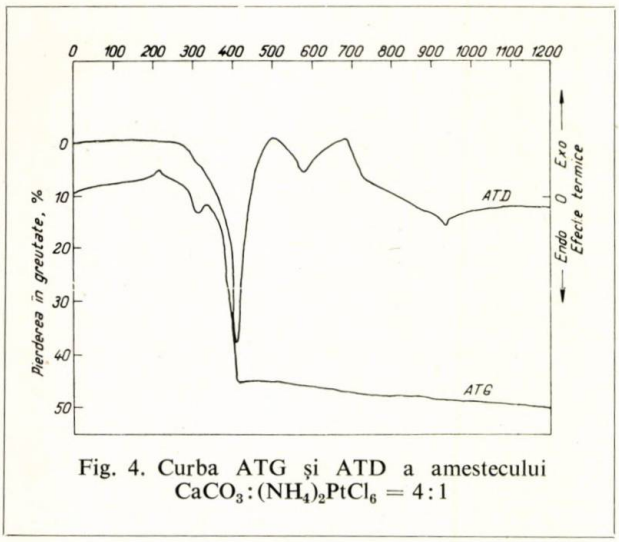


Fig. 4. Curba ATG şi ATD a amestecului $CaCO_3:(NH_4)_2PtCl_6 = 4:1$

urmat de o descompunere masivă, dar nu completă, marcată printr-o pantă pe curba ATG şi un efect endotermic mare, la 860°C, pe curba ATD. La 900°C se înregistrează un mic efect exotermic, care pune în evidenţă formarea platinatului de calciu, urmată de pierderea totală a bioxidului de carbon, proces marcat prin efectul endotermic de la 1005°C. Scăderea în greutate înregistrată pe curba ATG este mai mică decît ar corespunde îndepărtării complete a CO_2, pentru că, concomitent cu descompunerea, are loc şi procesul de oxidare a platinei, reacţie ce duce la un cîştig în greutate. Fenomenul este ilustrat numai printr-un efect endotermic (la 860°C), deoarece energia calorică rezultată în urma oxidării este mai mică decît cea consumată pentru descompunerea substanţei. Aspectul curbelor este asemănător pentru toate probele cu diferite rapoarte molare între componenţi, temperaturile corespunzătoare efectelor termice fiind deplasate cu $\pm$ 20°C.

Analiza roentgenografică a probei supusă tratamentului termic (fig. 2.4) indică, de asemenea, o reacţie incompletă între partenerii de reacţie, avînd prezente linii aparţinătoare unei faze noi, precum şi linii caracteristice oxidului de calciu şi platinei pure.

Spre deosebire de curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale, roentgenogramele probelor cu raportul dintre $CaCO_3$: Pt = 2 : 1 şi 3 : 1 (fig. 2.5 şi 2.6) diferă între ele. În toate sînt prezente liniile unor faze noi, diferite unele de altele, alături de liniile caracteristice oxidului de calciu şi platinei. Dacă se presupune că fazele nou formate corespund următoarelor compoziţii $2CaO \cdot PtO_2$ şi $3CaO \cdot PtO_2$, în cazul raportului dintre $CaCO_3$: Pt = 4 : 1, roentgenograma este identică cu cea corespunzătoare compusului $3CaO \cdot PtO_2$ (fig. 2 şi 6).

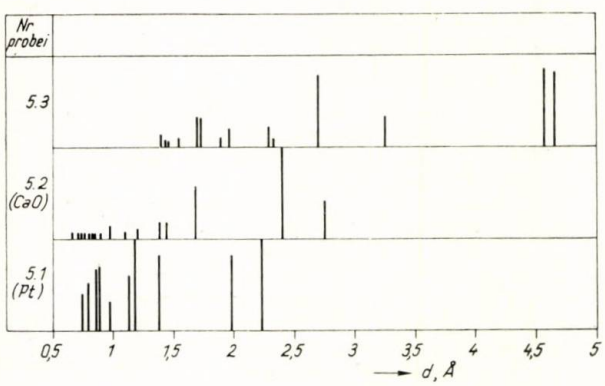


Fig. 5. Spectrele de difracţie roentgen ale probelor tratate termic: patină metalică (5.1), CaO (5.2) şi $CaCO_3:(NH_4)_2\ PtCl_6 = 4:1$ (5.3).

3. *$CaCO_3$: $(NH_4)_2$ [$PtCl_6$]*

Singura probă în care s-a obţinut un platinat de calciu cu raportul Ca : Pt = 4 : 1 a fost la tratarea termică a carbonatului de calciu cu hexacloroplatinat de amoniu, în raportul 4 : 1.

Studiind derivatograma ilustrată în figura 4 se constată prezenţa a patru efecte endotermice: 320, 415, 580 şi 940°C şi a trei efecte exotermice: 220°, 490° şi 688°C. Corelînd numărul temperaturilor de apariţie a efectelor termice cu variaţiile de greutate corespunzătoare, rezultă că cele trei efecte: exotermic, înregistrat ca o boltă cu un mic maxim la 220°C, urmat de unul mic endotermic la 320°C şi de cel mai mare efect endotermic de la 415°C, se datoresc suprapunerii fenomenului de descompunere a substanţelor reactante cu fenomenul de oxidare a platinei, rezultată din hexacloroplatinatul de amoniu în urma acestei descompuneri. Efectul exotermic de la 490°C atestă formarea oxizilor, CaO şi PtO_2, iar cel de la 680°C, interacţiunea dintre ei şi formarea platinatului de calciu.

Produsul obţinut la 800°C prezintă o bună cristalinitate datele analizei roentgen fiind concordante cu rezultatele analizei termice. Spectrul de difracţie a razelor X este bine conturat (fig. 5) şi aparţine platinatului de calciu, Ca_4PtO_6, fiind identic cu spectrul obţinut de Czaya [13] pentru acelaşi compus.

4. *Sedimentul de platină de pe granulele de oxid de calciu*

În diferite creuzete de platină s-a introdus un amestec de granule de marmură şi pulbere de platină metalică şi s-a calcinat, timp de 8—24 ore, la 800, 960 şi 1000°C. Sedimentul depus pe granule a fost, supus unei analize de difracţie roentgen şi s-au obţinut rezultate interesante. Sedimentul de la 800°C are un spectru identic aproape cu cel al platinatului de calciu, Ca_4PtO_6, (fig. 5.3), avînd prezente, în plus, cîteva linii caracteristice oxidului de calciu. Proba de la 960°C are spectrul asemănător probei $3CaO \cdot PtO_2$ (fig. 2.6), iar cel de la 1000°C cu cel al probei $CaO \cdot PtO_2$ (fig. 2.4). Se deduce de aici că se formează iniţial un compus cu raportul de combinare de $4CaO \cdot PtO_2$, care se descompune treptat în $3CaO \cdot PtO_2$ şi apoi în $CaO \cdot PtO_2$. Există un echilibru termodinamic între formarea şi descompunerea platinatului de calciu, care duce în final la descompunerea unei însemnate părţi, cu separare de platină metalică.

În condiţiile de oxidare ale amoniacului, în instalaţiile de fabricare a acidului azotic, în care se foloseşte ca material de captare a pierderilor de platină

oxidul de calciu, temperaturile de descompunere ale platinaţilor de calciu scad, datorită prezenţei gazelor nitroase şi contactului mai îndelungat dintre faze. Probele de material de captare extrase conţin, pe lîngă platină metalică, şi oxid de calciu, platinatul cu compoziţia $CaO.PtO_2$, ceea ce constituie o dovadă a celor afirmate.

Ţinînd seama de aceste rezultate, se poate afirma că, indiferent care ar fi raportul de combinare în produsul care se formează, captarea platinei de către granulele de oxid de calciu are loc în urma unei reacţii chimice.

Bibliografie

1. Sikora, H., şi Blasiak, E., *Przem. Chem.*, **46**, nr. 4, 1967, p. 199.
2. Alcoock, C. B. şi Hooper, G. V., *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, **254**, 1960, p. 551.
3. Lacroix, L., *Rev. Metallurgie*, **53**, 1965, p. 809.
4. Holzmann, H., *Chem. Ing. Techn.*, **24**, 1968, p. 40.
5. Garton, G. şi Turckevich, J., *J. Chim. phys.*, **51**, 1954, p. 516.
6. Sikora, H. şi Blasiak, E., *Przem. Chem.*, **46**, nr. 3, 1967, p. 141.
7. Janiczek, W. şi Krawick, Z., *Przem. Chem.*, **46**, nr. 4, 1967, p. 547.
8. Tananayev, N., Analiza kroplova, Warszawa, 1956.
9. * * * Nouveau traité de chemie minerale, Paris, 1958.
10. Fryburg, G. C. şi Petrus, H. N., *Inst. Enwiron, Sci. Ann. Tech. Meet. Proc.* 1960, p. 229.
11. Sikora, H., Kubicki, Y. şi Blasiak, E., *Przem. Chem.*, **46**, nr. 5, 1967, p. 257.
12. Vogel, A. J., „Preparatyka organiczna", Warszawa, 1964.
13. Czaya, R., *Z. annorg. allg. Chem.*, **375**, 1970, p. 61.

◇ ◇ ◇

NOTĂ

Aplicarea analizei dispersionale la interpretarea datelor experimentale

În articolul „Reacţii de transesterificare catalizate de schimbători de ioni (Revista de chimie **24**, nr. 4/1973, p. 253–256) analiza statistică a experienţelor pentru stabilirea influenţei tipului de catalizator este denaturată de faptul că numărul gradelor de libertate pentru care se calculează dispersia în cadrul rîndurilor (reproductibilitatea) este de fapt $m\ (n-1)$ şi nu $m(n-2)$, aşa cum reiese de altfel din indicaţia de literatură a articolului şi din tabela 2.21.14, Manualul inginerului chimist, vol. 1, p. 164.

În aceste condiţii dispersia numitorului se reduce la jumătate, iar valoarea de referinţă F_0 pentru aplicarea testului „F" trebuie căutată pentru 4 grade de libertate ale numitorului, nu pentru 2. Rezultă $F = 31$ (în loc de 15,5), iar $F_0 = 7{,}71$ (în loc de 18,5), deci $F > F_0$ (şi nu $F < F_0$).

Aceasta înseamnă că, la nivelul de semnificaţie dat, greşim numai o dată din 20 respingînd ipoteza de zero şi considerînd că diferenţele sînt semnificative statistic şi nu se datoresc împrăştierii normale a rezultatelor, concluzie opusă celei din articol.

Validitatea acestei concluzii este confirmată de simpla inspecţie a datelor sau eventual de aplicarea unei statistici mai simple (compararea intervalelor de încredere ale mediilor). Ar putea deci produce nedumerire faptul că testul „F" contrazice o concluzie intuitivă ce pare evidentă.

Există, bine înţeles, multe cazuri cînd analiza statistică infirmă nişte concluzii bazate pe intuiţie, dar în aceste cazuri trebuie luate toate precauţiile pentru a asigura justeţea acestei analize.

De altfel experienţa autorilor i-a făcut să folosească în continuarea cercetării catalizatorul cel mai eficace, deşi statistica aplicată nu le indica nici o diferenţă între cele două tipuri studiate.

CLAUDIU SFINŢESCU

E. Dutkai

Proiectarea reactoarelor catalitice în strat fix

Proiectarea reactoarelor chimice se bazează pe soluţionarea unui sistem de trei ecuaţii diferenţiale, a bilanţului de materiale, a bilanţului termic şi a momentului, cuplate printr-un termen care conţine viteza de reacţie. Pentru a limita complexitatea unui astfel de sistem de ecuaţii, s-au luat în considerare pînă în prezent numai situaţii în mare măsură idealizate. S-a admis, în general, că viteza de curgere este constantă, reducînd prin aceasta sistemul la două ecuaţii. S-a considerat, de asemenea, că variaţia concentraţiei şi a temperaturii are loc numai în direcţie axială, respectiv în direcţia curgerii. Aceasta înseamnă că dacă are loc un schimb de căldură cu mediul înconjurător, întreaga cădere de temperatură are loc într-un strat foarte subţire de lîngă perete. O altă simplificare admisă a fost că singurul mecanism de transport în direcţia axială este cel prin curentul de fluid, considerînd, deci, curgerea cu deplasare totală sau tip piston. Cu aceste premise se ajunge pentru starea staţionară la un sistem de două ecuaţii ordinare de ordinul întîi, care se soluţionează uşor analitic, în cazul unor expresii liniare ale vitezei de reacţii, sau numeric, pentru expresii neliniare ale acesteia.

Cunoscută fiind conductibilitatea termică redusă a celor mai mulţi catalizatori, vor apărea în mod inevitabil gradienţi radiali de temperatură în reactoarele catalitice în strat fix. Modelele simple menţionate conduc la temperaturi şi concentraţii medii şi nu vor da nici o informaţie asupra creşterilor de temperatură de la axul reactorului. Acestea pot să difere sensibil de temperaturile medii şi să fie inacceptabile din motive de selectivitate şi stabilitate al catalizatorului.

În această lucrare, transferul de masă şi termic din reactor, în afara celui cauzat de convecţia în direcţia curentului principal, este descris cu ajutorul modelului efectiv de transport. Acesta combină efectele transportului prin difuziune moleculară cu acelea ale difuziunii turbulente şi ale amestecării. În cazul transferului termic, fluidul din reactor, împreună cu stratul catalitic, este considerat a forma o fază qvasiomogenă, caracterizată prin aceeaşi conductibilitate, denumită efectivă. În analogie cu difuziunea sau conductibilitatea simplă, aceste mecanisme efective se consideră că produc vectori de flux, care sînt proporţionali cu gradientul mărimilor fizice implicate în prezentarea lor.

Datorită unor cercetări cuprinzătoare de inginerie chimică, au devenit disponibile date experimentale asupra difuziunii şi conductibilităţii efective, respectiv s-au determinat coeficienţii de dispersie axială şi radială a masei şi coeficienţii de conductibilitate termică efectivă în aceste direcţii. În plus, consideraţii teoretice permit o bună estimare a acestor mărimi [1].

Prezentarea modelului matematic

Modelul matematic prezentat în continuare implică unele premise simplificatoare, general acceptate şi care nu afectează rigurozitatea calculului. Se admite o simetrie radială în jurul axului reactorului, o viteză de curgere constantă pe secţiune şi proprietăţi fizice constante în întregul volum al reactorului. Pentru un regim staţionar se pot scrie următoarele ecuaţii pentru bilanţul de materiale şi termic, raportate la componentul A, determinant al vitezei de reacţie:

$$-w\frac{\partial C_A}{\partial z} + Dr\left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C_A}{\partial r}\right] + Da\frac{\partial C_A}{\partial z^2} - r_A = 0 \qquad (1)$$

$$-\rho C_p w\frac{\partial T}{\partial z} + \rho C_p k_r\left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right] + \rho C_p k_a\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + Q = 0 \qquad (2)$$

Condiţiile-limită corespunzătoare sînt:

$$wC_{A_0} = wC_A - D_a\frac{\partial C_A}{\partial z} \qquad \text{pentru } z = 0 \quad (3)$$

$$-D_r\frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \qquad \text{pentru } r = R \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \qquad \text{pentru } z = L \quad (5)$$

$$GC_pT_0 = wC_p\rho T - k_a\frac{\partial T}{\partial z} \qquad \text{pentru } z = O \quad (6)$$

$$-k_r\frac{\partial T}{\partial r} = U(T - T_s) \qquad \text{pentru } r = R \quad (7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \qquad \text{pentru } z = L \quad (8)$$

Ecuaţiile (1) şi (2) arată că pentru transportul masei şi al căldurii s-a luat în considerare un model cu deplasare totală cu dispersie axială şi radială. La intrarea în stratul catalitic s-a admis o dispersare axială a masei şi căldurii, după cum indică ecuaţiile (3) şi (6) [2]. La peretele reactorului s-a considerat că nu are loc o acumulare de masă, ecuaţia (4). Această ipoteză este valabilă în cazul reactoarelor avînd un raport mare între diametrul tubului şi diametrul granulei de catalizatori. În cazul cînd acest raport

este mic (sub 10), fracțiunea de goluri de lîngă perete este mai mare decît în restul stratului, ceea ce duce la o acumulare de masă la perete și, deci, la folosirea în locul ecuației (4) a unei alte condiții-limită:

$$-D_r \frac{\partial C_A}{\partial r} = k_w C_A \qquad \text{pentru } r = R \quad (9)$$

În această situație trebuie cunoscut coeficientul de curgere spre perete k_w.

Ecuația (7) exprimă condiția schimbului de căldură cu mediul înconjurător al reactorului, care s-a admis că are o temperatură constantă T_s. Prin mediul înconjurător s-a înțeles agentul de încălzire sau răcire, în cazul reactoarelor cu manta, sau aerul, pentru reactoarele fără manta. U este un coeficient total de transfer termic, care conține coeficientul filmului de la perete, h_w, care a fost introdus cu scopul de a ține cont de variația coeficientului de conductibilitate efectivă în direcție radială k_r, în vecinătatea peretelui [3], plus conductibilitatea peretelui și coeficientul filmului din exteriorul peretelui.

În cazul unei lungimi finite a stratului catalitic este nevoie de o a treia condiție-limită, la ieșirea din strat. După cum a propus A m u n d s o n [4], s-a admis că are loc o eliminare instantanee a masei și căldurii din strat, redată de ecuațiile (5) și (8).

Pentru a aduce variabilele sub formă nedimensională și pentru a ușura calculul ulterior (în cazul temperaturii T), se fac următoarele înlocuiri:

$$X = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}; \quad r^* = \frac{r}{R}; \quad z^* = \frac{z}{L}; \quad t = T - T_s \qquad (10)$$

Pentru a putea soluționa acest sistem de ecuații se folosește o expresie liniară a vitezei de reacție de tipul:

$$r_A = A + Bx + Ct \ (A,\ B,\ C = \text{const.}) \qquad (11)$$

obținută prin liniarizarea ecuației vitezei de reacție rezultată din studii cinetice. Cu ajutorul ecuației (11), se realizează cuplarea ecuațiilor (1) și (2).

În acest caz, căldura de reacție Q se poate exprima sub forma:

$$Q = (-\Delta H)\, r_A = (-\Delta H)(A + Bx + Ct) \qquad (12)$$

Folosind substituțiile din ecuațiile (10), (11) și (12) în ecuațiile (1) — (8), acestea devin:

$$T_1 \frac{\partial x}{\partial z^*} = \left[\frac{\partial^2 x}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*}\frac{\partial x}{\partial r^*}\right] + \beta_1 \frac{\partial^2 x}{\partial z^{*2}} + T_1 \tau \frac{1}{C_{A_0}}(A + Bx + Ct) \qquad (13)$$

$$\frac{\partial x}{\partial z^*} - \frac{\tau_1}{\beta_1} x = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial x}{\partial r^*} = 0 \qquad \text{pentru } r^* = 1 \quad (15)$$

$$\frac{\partial x}{\partial z^*} = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 1 \quad (16)$$

$$T_2 \frac{\partial t}{\partial z^*} = \left[\frac{\partial^2 t}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*}\frac{\partial t}{\partial r^*}\right] + \beta_2 \frac{\partial^2 t}{\partial z^{*2}} + T_2 \tau q (A + Bx + Ct) \qquad (17)$$

$$\tilde{t}_0 = \frac{T_2}{\beta_2} t - \frac{\partial t}{\partial z^*} \qquad \text{pentru } z^* = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial t}{\partial r^*} + Kt = 0 \qquad \text{pentru } r^* = 1 \quad (19)$$

$$\frac{\partial t}{\partial z^*} = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 1 \quad (20)$$

unde s-a notat cu:

$$T_1 \equiv \frac{R^2 w}{L D_r}; \qquad \beta_1 \equiv \frac{R^2 D_a}{L^2 D_r} \qquad (21)$$

$$T_2 \equiv \frac{R^2 \rho C_p w}{L k_r}; \qquad \beta_2 \equiv \frac{R^2 k_a}{L^2 k_r} \qquad (22)$$

$$q \equiv \frac{-\Delta H}{\rho C_p}; \qquad \tilde{t}_0 \equiv \frac{LG C_p T_0}{k_a} - \frac{T_2}{\beta_2} T_s \qquad (23)$$

$$\tau \equiv \frac{L}{w}; \qquad K \equiv \frac{UR}{k_r} \qquad (24)$$

Soluționarea sistemului de ecuații diferențiale

Se aplică metoda transformatelor finite pentru a se elimina succesiv variabilele independente și a se ajunge în final la un sistem de două ecuații algebrice simple.

În primul rînd, se aplică transformata H a n k e l [5] a funcțiilor $x(r^*, z^*)$ și $t(r^*, z^*)$, definită de:

$$\bar{J}(x) = \int_0^1 r^* x J_0(r^* q_n) \mathrm{d}r^* = x_n \qquad (25)$$

$$\bar{J}(t) = \int_0^1 r^* t J_0(r^* \xi n)\, \mathrm{d}r^* = t_n \qquad (26)$$

Aplicînd regulile-standard ale operatorului ecuațiilor B e s s e l [5], se obține:

— Pentru ecuația transferului de masă:

$$T_L \frac{\partial x_n}{\partial z^*} = -q_n^2 x_n + \beta_1 \frac{\partial^2 x_n}{\partial z^{*2}} + T_1 \tau \frac{1}{C_{A_0}}(A + Bx_n + Ct_n) \qquad (27)$$

unde q_n sînt rădăcinile ecuației:

$$J_1(q_n) = 0 \qquad \text{pentru } r^* = 1 \quad (28)$$

rezultată din transformata Hankel a condiției-limită (15). În cazul că la peretele reactorului se folosește ecuația (9), q_n vor fi rădăcinile ecuației:

$$q_n J_1(q_n) = \frac{k_w}{D_r} J_0(q_n) \qquad \text{pentru } r^* = 1 \quad (29)$$

Pentru celelalte condiții-limită rezultă:

$$\frac{\partial x_n}{\partial z^*} - \frac{T_1}{\beta_1} x_n = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 0 \quad (30)$$

$$\frac{\partial x_n}{\partial z^*} = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 1 \quad (31)$$

— Pentru ecuația transferului termic:

$$T_2 \frac{\partial t_n}{\partial z^*} = -\xi_n^2 t_n + \beta_2 \frac{\partial^2 t_n}{\partial z^{*2}} + T_2 \tau q (A + Bx_n + Ct_n) \qquad (32)$$

unde ξ_n sînt rădăcinile ecuației:

$$\xi_n J_1(\xi_n) = K J_0(\xi_n) \qquad (33)$$

Pentru celelalte condiții-limită rezultă:

$$\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}\tilde{t}_0 = \frac{T_2}{\beta_2}\,t_n - \frac{\partial t_n}{\partial z^*} \qquad \text{pentru } z^* = 0 \quad (34)$$

$$\frac{\partial t_n}{\partial z^*} = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 1 \quad (35)$$

Funcția originală x sau t, respectiv inversa transformatei Hankel, este dată de:

$$x = 2\sum_{n=1}^{\infty} x_n \frac{J_0(r^*\,q_n)}{J_0^2(q_n)} \quad (36)$$

sau:

$$x = 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{q_n^2 x_n J_0(r^* q_n)}{\left[(k_w/D_r)^2 + q_n^2\right] J_0(q_n)} \quad (37)$$

în cazul condiției-limită (9) și:

$$t = 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi_n^2 t_n J_0(r^*\,\xi_n)}{\left[K^2 + \xi_n^2\right] J_0(\xi_n)} \quad (38)$$

Pentru a omogeniza condiția-limită la $z^* = 0$, ecuația (34), în cazul ecuației transferului termic, se face următoarea schimbare de variabilă:

$$v_n = t_n - \frac{\beta_2}{T_2}\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}\tilde{t}_0 \quad (39)$$

Înlocuind în ecuațiile (27), (32), (34) și (35) se obține:

$$T_1\frac{\partial x_n}{\partial z^*} = -q_n^2 x_n + \beta_1\frac{\partial^2 x_x}{\partial z^{*2}} + T_1\tau\,\frac{1}{C_{k0}}\left[(A + Bx_n) + C\left(v_n + \frac{\beta_2}{T_2}\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}\tilde{t}_0\right)\right] \quad (40)$$

$$T_2\frac{\partial v_n}{\partial z^*} = \beta_2\frac{\partial^2 v_n}{\partial z^{*2}} + (T_2\tau q C - \xi_n^2)\left(\frac{\beta_2}{T_2}\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}\tilde{t}_0 - v_n\right) + T_2\,\tau q\,(A + Bx_n) \quad (41)$$

$$\frac{\partial v_n}{\partial z^*} - \frac{T_2}{\beta_2}v_n = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 0 \quad (42)$$

$$\frac{\partial v_n}{\partial z^*} = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 1 \quad (43)$$

Pentru a elimina variabila z^* din sistem, se aplică transformata Fourier. Pentru a ușura aplicarea acesteia, trebuie eliminată în prealabil derivata întîi a funcțiilor x_n și v_n în raport cu z^*. În acest scop, se fac următoarele substituții:

$$x_n = e^{\frac{T_1}{2\beta 1}z^*}\cdot y_n \quad (44)$$

$$v_n = e^{\frac{T_2}{2\beta 2}z^*}\cdot w_n \quad (45)$$

Înlocuind în ecuațiile (40), (30), (31) și (41), (42) și (43) rezultă:

$$\left(T_1\tau\frac{1}{C_{A_0}}B - q_n^2 - \frac{T_1}{4\beta_1}\right)y_n + \beta_2\frac{\partial^2 y_n}{\partial z^{*2}} + T_1\tau\frac{1}{C_{A_0}}e^{-\frac{T_1}{2\beta_1}z^*}\left[A + C\left(e^{\frac{T_2}{2\beta_2}z^*}\cdot w_n + \frac{\beta_2}{T_2}\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}\tilde{t}_0\right)\right] = 0 \quad (46)$$

$$\frac{\partial y_n}{\partial z^*} - \frac{T_1}{2\beta_1}y_n = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 0 \quad (47)$$

$$\frac{\partial y_n}{\partial z^*} + \frac{T_1}{2\beta_1}y_n = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 1 \quad (48)$$

$$\left(T_2\tau q\,C - \xi_n^2 - \frac{T_2}{4\beta_2}\right)w_n + \beta_2\frac{\partial^2 w_n}{\partial z^{*2}} + (T_2\tau q C - \xi_n^2)\,e^{-\frac{T_2}{2\beta_2}z^*}\cdot\frac{\beta_2}{T_2}\cdot\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}\tilde{t}_0 + T_2\tau q\left(A + Be^{\frac{T_1}{2\beta_1}z^*}\cdot y_n\right)e^{-\frac{T_2}{2\beta_2}z^*} = 0 \quad (49)$$

$$\frac{\partial w_n}{\partial z^*} - \frac{T_2}{2\beta_2}\cdot w_n = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 0 \quad (50)$$

$$\frac{\partial w_n}{\partial z^*} + \frac{T_2}{2\beta_2}w_n = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 1 \quad (51)$$

În continuare, se aplică funcțiilor y_n și w_n transformata Fourier trigonometrică, definită de:

$$F(y_n) = \int_0^1 y_n\left(\alpha_m\cos\alpha_m z^* + \frac{T_1}{2\beta_1}\sin\alpha_m z^*\right)dz^* = Y_{mn} \quad (52)$$

$$F(w_n) = \int_0^1 w_n\left(\gamma_m\cos\gamma_m z^* + \frac{T^2}{2\beta_2}\sin\gamma_m z^*\right)dz^* = W_{mn} \quad (53)$$

Transformata Fourier are proprietățile:

$$F\left(\frac{\partial^2 y_n}{\partial z^{*2}}\right) = -\alpha_m^2 Y_{mn} \quad (54)$$

$$F\left(e^{-\frac{T_1}{2\beta_1}z^*}\right) = e^{-\frac{T_1}{2\beta_1}}\sin\alpha_m + \frac{T_1}{\beta_1}\cdot\frac{\alpha m - e^{-\frac{T_1}{2\beta_1}}\cdot\left(\alpha_m\cos\alpha_m + \frac{T_1}{2\beta_1}\sin\alpha_m\right)}{\alpha_m^2 + \left(\frac{T_1}{2\beta_1}\right)^2} \equiv \equiv \Delta_{1m} \quad (55)$$

$$F\left(e^{\frac{T_1}{2\beta_1}z^*}\right) = e^{\frac{T_1}{2\beta_1}}\cdot\sin\alpha_m \equiv \varepsilon_{1m} \quad (56)$$

și:

$$F\left(\frac{\partial^2 w_n}{\partial z^{*2}}\right) = -\gamma_m^2 W_{mn} \quad (57)$$

$$F\left(e^{-\frac{T_2}{2\beta_2}z^*}\right) = e^{-\frac{T_2}{2\beta_2}}\cdot\sin\gamma_m + \frac{T_2}{\beta_2}\cdot\frac{\gamma_m - e^{-\frac{T_2}{2\beta_2}}\left(\gamma_m\cos\gamma_m + \frac{T_2}{2\beta_2}\sin\gamma_m\right)}{\gamma_m^2 + \left(\frac{T_2}{2\beta_2}\right)^2} \equiv \equiv \Delta_{2m} \quad (58)$$

$$F\left(e^{\frac{T_2}{2\beta_2}z^*}\right) = e^{\frac{T_2}{2\beta_2}}\cdot\sin\gamma_m \equiv \varepsilon_{2m}. \quad (59)$$

Transformata inversă este definită de:

$$y_n = 2\sum_{m=1}^{\infty}\frac{\alpha_m\cos\alpha_m z^* + \frac{T_1}{2\beta_1}\sin\alpha_m z^*}{\alpha_m^2 + \left(\frac{T_1}{2\beta_1}\right)^2 + \frac{T_1}{\beta_1}}\,Y_{mn} \quad (60)$$

care se obține pe baza proprietății de ortogonalitate a funcțiilor $\left[\alpha_m \cos \alpha_m z^* + \frac{T_1}{2\beta_1} \sin \alpha_m z^*\right]$ unde α_m este o rădăcină a ecuației:

$$\operatorname{tg} \alpha_m = \frac{\frac{T_1}{\beta_1}\alpha_m}{\alpha_m^2 - \left(\frac{T_1}{2\beta_1}\right)^2} \tag{61}$$

obținută din condițiile-limită (47) și (48).
Ecuații similare se pot scrie și pentru w_n:

$$w_n = 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\gamma_m \cos \gamma_m z^* + \frac{T_2}{2\beta_2} \sin \gamma_m z^*}{\gamma_m^2 + \left(\frac{T_2}{2\beta_2}\right)^2 + \frac{T_2}{\beta_2}} W_{mn} \tag{62}$$

unde γ_m este o rădăcină a ecuației:

$$\operatorname{tg} \gamma_m = \frac{\frac{T_2}{\beta_2}\gamma_m}{\gamma_m^2 - \left(\frac{T_2}{2\beta_2}\right)^2} \tag{63}$$

Făcînd înlocuirile corespunzătoare în ecuațiile (46) și (49) rezultă:

$$\left(T_1\tau \frac{1}{C_{A_0}} B - q_n^2 - \frac{T_1}{4\beta_1} - \alpha_m^2\beta_1\right) Y_{mn} +$$

$$+ T_1\tau \frac{1}{C_{A_0}} \Delta_{1m} \left(A + C\frac{\beta_2}{T_2} \cdot \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} \cdot \tilde{t}_0\right) +$$

$$+ T_1\tau \frac{1}{C_{A_0}} \Delta_{1m} \cdot C \cdot \varepsilon_{2m} \cdot W_{mn} = 0. \tag{64}$$

$$\left(T_2\tau q\, C - \xi_n^2 - \frac{T_2}{4\beta_2} - \gamma_m^2\beta_2\right) W_{mn} +$$

$$+ (T_2\tau q\, C - \xi_n^2)\Delta_{2m} \cdot \frac{\beta_2}{T_2} \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} \tilde{t}_0 +$$

$$+ T_2\tau q A \Delta_{2m} + T_2\tau q B \varepsilon_{1m} \cdot \Delta_{2m} Y_{mn} = 0 \tag{65}$$

Pentru simplificare se fac următoarele notații:

$$\left[T_1\tau \frac{1}{C_{A_0}} B - q_n^2 - \frac{T_1}{4\beta_1} - \alpha_m^2\beta_1\right] \equiv A_{1mn} \tag{66}$$

$$\left[T_1\tau \frac{1}{C_{A_0}} \Delta_{1m} \left(A + C\frac{\beta_2}{T_2} \cdot \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} \tilde{t}_0\right)\right] \equiv B_{1mn} \tag{67}$$

$$\left[T_1\tau \frac{1}{C_{A_0}} \cdot \Delta_{1m} \cdot C \cdot \varepsilon_{2m}\right] \equiv H_{1m} \tag{68}$$

$$\left[T_2\tau q C - \xi_n^2 - \frac{T_2}{4\beta_2} - \gamma_m^2\beta_2\right] \equiv A_{2mn} \tag{69}$$

$$\left[(T_2\tau q\, C - \xi_n^2)\Delta_{2m} \frac{\beta_2}{T_2} \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} \tilde{t}_0\right] \equiv B_{2mn} \tag{70}$$

$$[T_2\tau q A \Delta_{2m}] \equiv I_m \tag{71}$$

$$[T_2\tau q B \varepsilon_{1m} \cdot \Delta_{2m}] \equiv H_{2m} \tag{72}$$

Cu aceste simplificări în notații, ecuațiile (64) și (65) devin:

$$\begin{cases} A_{1mn} Y_{mn} + H_{1m} W_{mn} + B_{1mn} = 0 & (73) \\ A_{2mn} W_{mn} + H_{2m} Y_m'_n + B_{2mn} + I_m = 0 & (74) \end{cases}$$

S-a obținut un sistem de două ecuații algebrice simple, cu două necunoscute Y_{mn} și W_{mn}. Prin soluționare rezultă:

$$Y_{mn} = \frac{B_{2mn} H_{1m} + I_m H_{1m} - A_{2mn} B_{1mn}}{A_{1mn} \cdot A_{2mn} - H_{1m} H_{2m}} \tag{75}$$

$$W_{mn} = \frac{B_{1mn} H_{2m} - A_{1mn} B_{2mn} - A_{1mn} I_m}{A_{1mn} A_{2mn} - H_{1m} H_{2m}} \tag{76}$$

Pentru a calcula funcțiile y_n și w_n, se vor folosi transformatele Fourier inverse, respectiv ecuațiile (60) și (62):

$$Y_n = 2\sum_{m=1}^{\infty}{}' \frac{\alpha_m \cos \alpha_m z^* + \frac{T_1}{2\beta_1} \sin \alpha_m z^*}{\alpha_m^2 + \left(\frac{T_1}{2\beta_1}\right)^2 + \frac{T_1}{2\beta_1}} \times$$

$$\times \frac{B_{2mn} H_{1m} + I_m H_{1m} - A_{2mn} B_{1mn}}{A_{1mn} A_{2mn} - H_{1m} H_{2m}} \tag{77}$$

$$w_n = 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\gamma_m \cos \gamma_m z^* + \frac{T_2}{2\beta_2} \sin \gamma_m z^*}{\gamma_m^2 + \left(\frac{T_2}{2\beta_2}\right)^2 + \frac{T_2}{2\beta_2}} \times$$

$$\times \frac{B_{1mn} H_{2m} - A_{1mn} B_{2mn} - A_{1mn} I_m}{A_{1mn} A_{2mn} - H_{1m} H_{2m}} \tag{78}$$

notînd cu:

$$\Phi_{mn} \equiv \frac{\alpha_m \cos \alpha_m z^* + \frac{T_1}{2\beta_1} \sin \alpha_m z^*}{\alpha_m^2 + \left(\frac{T_1}{2\beta_1}\right)^2 + \frac{T_1}{2\beta_1}} \times$$

$$\times \frac{B_{2mn} H_{1m} + I_m H_{1m} - A_{2mn} B_{1mn}}{A_{1mn} A_{2mn} - H_{1m} H_{2m}} \tag{79}$$

și:

$$\psi_{mn} \equiv \frac{\gamma_m \cos \gamma_m z^* + \frac{T_2}{2\beta_2} \sin \gamma_m z^*}{\gamma_m^2 + \left(\frac{T_2}{2\beta_2}\right)^2 + \frac{T_2}{2\beta_2}} \times$$

$$\times \frac{B_{1mn} H_{2m} - A_{1mn} B_{2mn} - A_{1mn} I_m}{A_{1mn} A_{2mn} - H_{1m} H_{2m}} \tag{80}$$

se obține:

$$y_n \cdot = 2\sum_{m=1}^{\infty} \Phi_{mn} \tag{81}$$

$$w_n = 2\sum_{m=1}^{\infty} \psi_{mn} \tag{82}$$

Din ecuațiile (44) și (45) rezultă:

$$x_n = 2\mathrm{e}^{\frac{T_1}{2\beta_1} z^*} \sum_{m=1}^{\infty} \Phi_{mn} \tag{83}$$

$$v_n = 2\mathrm{e}^{\frac{T_2}{2\beta_2} z^*} \sum_{m=1}^{\infty} \psi_{mn} \tag{84}$$

Cu ajutorul ecuației (39) se calculează t_n:

$$t_n = \frac{\beta_2}{T_2}\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}\tilde{t}_0 + 2e^{\frac{T_2}{2\beta_2}z^*}\sum_{m=1}^{\infty}\psi_{mn}. \quad (85)$$

Folosind inversa transformatei Hankel, ecuațiile (36) și (38), și ținînd cont că transformata Hankel a lui 1 este $\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}$, se obține în final:

$$x = 4e^{\frac{T_1}{2\beta_1}z^*}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_0(r^*q_n)}{J_0^2(q_n)}\cdot\sum_{m=1}^{\infty}\Phi^*_{mn} \quad (86)$$

$$t = \frac{\beta_2}{T_2}\tilde{t}_0 + 4e^{\frac{T_2}{2\beta_2}z^*}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi_n^2 J_0(r^*\xi_n)}{\left[K^2+\xi_n^2\right]J_0^2(\xi_n)}\cdot\sum_{m=1}^{\infty}\psi^*_{mn} \quad (87)$$

Φ^*_{mn} și ψ^*_{mn} sînt date de expresiile din ecuațiile (79) și (80), cu excepția termenilor B_{1mn} și B_{2mn}, care sînt înlocuiți cu B^*_{1mn} și B^*_{2mn}, unde:

$$B^*_{1mn} \equiv \left[T_1\tau\frac{1}{C_{A_0}}\Delta_{1m}\left(A + C\frac{\beta_2}{T_2}\tilde{t}_0\right)\right] \quad (88)$$

$$B^*_{2mn} \equiv \left[\left(T_2\tau qC - \xi_n^2\right)\Delta_{2m}\frac{\beta_2}{T_2}\tilde{t}_0\right] \quad (89)$$

Conversia medie x_M pe secțiunea transversală a reactorului este dată de expresia:

$$x_M = 2\int_0^1 r^* x\,(r^*,z^*)\,dr^* \quad (90)$$

$$x_M = 8e^{\frac{T_1}{2\beta_1}z^*}\cdot\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_1(q_n)}{q_n J_0^2(q_n)}\cdot\sum_{m=1}^{\infty}\Phi^*_{mn} \quad (91)$$

Temperatura la axul reactorului t_{ax} va fi dată de ecuația (87), unde $r^* = 0$:

$$t_{ax} = \frac{\beta_2}{T_2}\tilde{t}_0 + 4e^{\frac{T_2}{2\beta_2}z^*}\cdot\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi_n^2}{\left[K^2+\xi_n^2\right]J_0^2(\xi_n)}\cdot\sum_{m=1}^{\infty}\psi^*_{mn} \quad (92)$$

Pentru proiectarea reactoarelor catalitice în strat fix se vor folosi, deci, ecuațiile (91) și (92). Cu acest sistem de două ecuații se vor putea calcula cele două necunoscute, raza și lungimea reactorului pentru o anumită conversie medie x_M pe secțiunea reactorului și o anumită temperatură la axul reactorului t_{ax}, respectiv o anumită diferență de temperatură între axul și peretele exterior al reactorului.

Fiind vorba de două ecuații transcendentale, metoda de soluționare este cea a aproximărilor succesive, care prin utilizarea unui calculator electronic nu prezintă o dificultate.

Calculul coeficienților fenomenologici

Pentru a soluționa sistemul format din ecuațiile transferului de masă și termic, trebuie cunoscuți următorii coeficienți fenomenologici:

— coeficienții de dispersie a masei în direcție axială și radială, D_a și respectiv D_r;

— coeficienții de conductibilitate termică efectivă în direcție radială și axială, k_r și respectiv k_a;

— coeficientul total de transfer termic de la umplutură la mediul înconjurător U.

Acești coeficienți sînt funcții de debitul de gaz, de proprietățile fizice ale gazului (densitate, capacitate calorică, conductibilitate termică moleculară, vîscozitate) și de caracteristicile geometrice ale stratului de catalizatori (dimensiunea și forma granulelor, diametrul și lungimea stratului, fracția de goluri etc.).

Ecuațiile de corelație pentru coeficienții de transport se bazează pe folosirea criteriilor nedimensionale. Astfel în cazul dispersiei masei s-au stabilit relații cantitative între numerele P é c l e t și numărul R e y n o l d s [6—10]. Aceste rezultate sînt rezumate în figura 1. Pentru curgerea turbulentă se notează că numărul Péclet pentru transportul radial al masei $\left(\frac{d_p w}{D_r}\right)$ este de circa 12 [11], un rezultat calculat teoretic de B a r o n [12]. Numărul P é c l e t pentru transportul de masă axial $\left(\frac{d_p w}{D_a}\right)$ pentru gaze este de circa 2, așa cum arată experiențele lui M c H e n r y și W i l h e l m [10] și de M a r i a și W h i t e [8]. Teoretic, a rezultat, de asemenea, valoarea 2 pentru numărul Péclet axial [14, 15]. La numere R e y n o l d s $\left(\frac{d_p w}{\nu}\right)$ mici, ambele numere P é c l e t, axial și radial, se îndepărtează de valoarea 2 și, respectiv, 12. În această situație, dispersia este determinată, în primul rînd, de difuziunea moleculară și în mai mică măsură de cea turbulentă. Deoarece reactoarele catalitice lucrează, în general, la numere Reynolds mari, prezintă interes numai numerele Péclet corespunzătoare regimului turbulent.

Dispersia axială și radială a căldurii poate fi considerată ca rezultatul transportului energiei termice de către masă. Din acest motiv se ia pentru numărul Péclet pentru transportul termic radial $\left(\frac{d_p G C_p}{k_r}\right)$ o valoare aproximativ egală cu 12 și pentru numărul P é c l e t termic axial $\left(\frac{d_p G C_p}{k_a}\right)$ o valoare de circa 2.

Relații criteriale mai exacte sînt date de P e t e r s o n [16] și K j a e r [17].

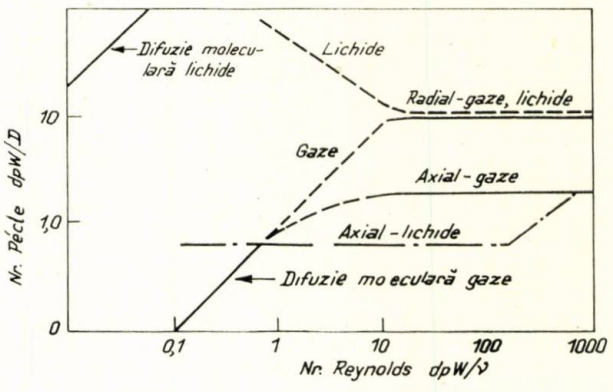


Fig. 1. Relația între nr. Péclet și nr. Reynolds pentru un strat catalitic fix.

Coeficientul total de transfer termic U, bazat pe diferența de temperatură între axul reactorului și temperatura mediului înconjurător, se calculează cu relația [17]:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{R}{Zk_r} + \frac{1}{\lambda_w} + \frac{1}{h_{ex}} \qquad (93)$$

Pentru calculul coeficientului de transfer termic de la stratul de catalizator la perete h_w se folosește relația propusă de Beek [13]:

$$\frac{h_w}{\rho C_p w} = \frac{2{,}58}{R_e^{2/3} \cdot P_r^{2/3}} + \frac{0{,}094}{R_e^{0,2} \cdot P_r^{0,6}} \cdot \qquad (94)$$

Concluzii

Se soluționează analitic un model al unui reactor catalitic în strat fix, care, față de modelele prezentate pînă în prezent și cunoscute de autor, se caracterizează prin următoarele:

— Se ia în considerare atît bilanțul de materiale, cît și cel termic al reactorului.

— Se ține cont de dispersia axială și radială a masei și căldurii în reactor.

— Expresia linearizată a ecuației vitezei de reacție cuprinde atît concentrația, cît și temperatura din reactor.

— Se ține cont de dispersia axială a masei și a căldurii la intrarea în reactor.

— Se admite o lungime finită a stratului de catalizatori.

— Se ține cont de fracția de goluri mai mare de la perete, în cazul reactoarelor cu raport mic între diametrul tubului și cel al granulei.

Modelele matematicii cunoscute se caracterizează printr-o simplificare mai mult sau mai puțin accentuată a fenomenelor care au loc într-un reactor catalitic în strat fix, luînd în considerare numai unele din aspectele arătate. Este adevărat că, prin aceasta, soluționarea și expresia finală sînt mai simple, ușurîndu-se astfel calculul. În acest model, însă, s-a căutat a se ține seamă de toate fenomenele caracteristice dintr-un astfel de reactor, în măsura în care se putea obține un model matematic rezolvabil analitic. Deși soluționarea și expresia finală sînt mai complexe, se consideră că s-a realizat o exprimare matematică mai riguroasă a fenomenelor care au loc într-un reactor de acest tip. Datorită mijloacelor moderne de calcul existente, rezolvarea sistemului de ecuații obținut nu prezintă o dificultate.

Notații

A, B, C — Constante în ecuația vitezei de reacție ec. (11)
A_{1mn} — Mărime definită de ec. (66).
A_{2mm} — Mărime definită de ec. (69).
B_{1mn} — Mărime definită de ec. (67).
$B^{\star}_{1mn}$ — Mărime definită de ec. (88).
B_{2mn} — Mărime definită de ec. (70).
$B^{\star}_{2mn}$ — Mărime definită de ec. (89).
C_A — Concentrația componentului A. moli/m³.
C_{Ao} — Concentrația componentului A la intrare în stratul de catalizatori, moli/m³.
C_p — Căldura specifică medie a amestecului de recție, kcal/kg°C.
D_a, D_r — Coeficientul de dispersie al masei în direcție axială, și respectiv radială, m²/h.
d_p — Diametrul granulei de catalizatori, m.
G — Debitul de reactanți, kg/m² · h.
h_{ex} — Coeficientul de transfer termic de la perete la mediul înconjurător, kcal/m² · h · °C.
h_w — Coeficientul de transfer termic de la stratul de catalizator la perete kcal/m². h.°C.
H_{1m} — Mărime definită de ec. (68).
H_{2m} — Mărime definită de ec. (72),
ΔH — Căldura de reacție, kcal/mol.
I_m — Mărime definită de ec. (71).
J_1, J_2 — Funcții Bessel de speța întîi de ordinul întîi și doi.
k_a, k_r — Coeficientul de conductibilitate termică efectivă în direcție axială și respectiv radială, Kcal/m.h.°C.
k_w — Coeficientul de curgere spre perete, m²/h.
K — (UR/kr).
L — Lungimea stratului de catalizator, m.
P_r — Criteriul lui Prandtl.
q — $(-\Delta H/\rho Cp)$
q_n — Rădăcina n — a a ecuației transcendentale (28) sau (29).
Q — Cantitatea de căldură degajată din reacție, kcal/h.
r — Raza, variabilă în coordonate cilindrice, m.
$r^{\star}$ — Raza nedimensională (r/R).
r_A — Viteza de reacție exprimată în funcție de volumul reactorului, moli A transformați/m³ · h
R — Raza reactorului tubular, m.
R_e — Criteriul Reynolds.
t — Diferența de temperatură între reactor și mediul înconjurător, °C.
$\tilde{t}_0$ — Mărime definită de ec. (23).
t_n — Mărime definită de ec. (26).
T — Temperatura din stratul catalitic, °C.
T_0 — Temperatura la intrare în stratul catalitic, °C.
T_s — Temperatura mediului înconjurător, °C.
U — Coeficientul total de transfer termic de la stratul de catalizator la mediul înconjurător kcal/m² · h · °C.
v_n — Variabilă dependentă definită de ec. (39).
w — Viteza fluidului în stratul de catalizator, m/h.
w_n — Variabilă dependentă definită de ec. (45).
W_{mn} — Variabilă dependentă definită de ec. (53).
x — Conversia reactantului A.
x_M — Conversia medie pe secțiunea transversală a reactorului.
x_n — Variabilă dependentă definită de ec. (25).
y_n — Variabilă dependentă definită de ec. (44).
Y_{mn} — Variabilă dependentă definită de ec. (52).
z — Variabila axială în coordonate cilindrice, m.
$z^{\star}$ — Variabila axială nedimensională (z/L).
α_m — Rădăcina m—a a ecuației transcendentale (61).
β_1 — $(R^2 D_a/L^2 D_r)$
β_2 — $(R^2 k_a/L^2 k_r)$
γ_m — Rădăcina m—a a ecuației transcendentale (63).
Δ_{1m} — Mărime definită de ec. (55).
Δ_{2m} — Mărime definită de ec. (58).
ε_{1m} — Mărime definită de ec. (56).
ε_{2m} — Mărime definită de ec. (59).
λ_w — Conductibilitatea termică a peretului reactorului, kcal/mh.°C.
ν — Viscozitatea cinematică a fluidului, m²/h.
ξ_n — Rădăcina n — a a ecuației transcendentale (33)
ρ — Densitatea fluidului, kg/m³.
T_1 — $(R^2 w/L\ D_r)$
T_2 — $(R^2 \rho C_p w/Lk_r)$.
τ — Timpul mediu de staționare în stratul catalitic. (L/w). h.
Φ_{mn} — Mărime definită de ec. (79).
ψ_{mn} — Mărime definită de ec. (80).

Bibliografie

1. Kunii, D. şi Smith, J. M., Amer. Inst. Chem. Engrs. J. **6**, 1960, p. 71.
2. Dankwerts, P. V., Chem. Eng. Sci **2**, 1953, p. 1.
3. Yagi, S. şi Wakao, N., Amer. Inst. Chem. Engres. J. **5**, 1959. p. 79.
4. Amundson, N. R. Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 26.
5. Sneddon, J. „Fourier Transforms" Mc. Graw-Hill. New-York 1952.
6. Cairns, E. J. şi Prausnitz, J. M. Amer. Inst. Chem. Engrs. J. **12**, 1959, p. 20.
7. Carberry, J., şi Bretton R. H., ibid, **4**, 1958 p. 367.
8. F. de Maria şi White, R. R., ibid, **6**, 1960, p. 473.
9. Liles, A. W., şi Geon kopolis, C. J., ibid. **6**, 1960. p. 591.
10. Mc. Henry, R. W., şi Wilhelm, R. H., ibid, 3. 1957, p. 383,
11. Bernard, R. A., şi Wilhelm, R. H., Chem. Eng. Progr. **46**, 1950, p. 233.
12. Barron T., Chem. Eng. Progr. **48**, 1952, p. 118.
13. Beek, J., Advanc. Chem. Eng. 3, 1962, p. 204.
14. Aris, R., şi Amundson, N. R., Amer. Inst. Chem. Engrs. J. 1957, 3. 280.
15. Carberry, J. J., Amer. Inst. Chem. Engrs. J. **4**, 1958, p. 13. M.
16. Peterson, E. E., „Chemical Reaction Analysis" New-Jersey. Prentice-Hall Inc. 1965.
17. Kjaer Jorgen. „Measurement and calculation of temperature and conversion in fixed-bed catalytic reactors" Jul. Gjelleraps Forlag — Copenhagen 1958.
18. Olbrich, W. E., Angnew, J. B., şi Potter, O. E., Trans. Inst. Chem. Engrs. **44**, 1966, p. T. 207.
19. Levenspiel, O., „Tehnica Reacţiilor în ingineria chimică" Ed. tehnică., Bucureşti, 1967.
20. Bischoff, K. B., şi Levenspiel, O., Chem. Eng. Sci. 1962. **17**, p. 245.
21. Bischoff, K. B., şi Levenspiel, O., Chem. Eng. Sci. 1962. **17**, 257.
22. Carberry., J. J., Chem. Proc. Engng. 6, 1963, p. 306.
23. Carslaw, H. S., şi Jaeger, I. C. „Conduction of heat in solids" Oxford Univ. Press. London. 1948.
24. Jaeger, J. C. „Introducere în teoria transformatei Laplace", Ed. tehnică, Bucureşti, 1971.
25. Fromet, G. F. Chem. Eng. Sci. **17**, 1962, p. 849.
26. Smith, J. M., „Chemical Engineering Kinetics" Mc. Graw-Hill, New-York, 1956.

▲ ▲ ▲

RECENZIE

POGANY I., BANCIU M.: **Metode fizice în chimia organică.** Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1972, 461 p., 208 fig., 40 tab. format 205 × 170

Metodele fizice ocupă un loc din ce în ce mai important în Chimia organică, nefiind de conceput astăzi realizarea de sinteze a unor compuşi noi sau controlul riguros al producţiei industriale fără folosirea largă a acestor metode. Precizia sensibilitatea, rapiditatea şi eficacitatea metodelor amintite le fac de neînlocuit în cele mai multe cazuri şi dezvoltarea în continuare a acestui domeniu în scopuri analitice şi pentru studiul structurii compuşilor organici este considerat o necesitate. Ca urmare, apariţia unei cărţi cu acest titlu trebuie salutată şi, totodată, apreciată strădania autorilor de a realiza o carte de mare utilitate pentru cercetătorii şi analiştii organicieni. Faţă de unele lucrări apărute la noi, consacrate unor anumite metode fizice folosite în laboratoarele de chimie organică (spectroscopie, cromatografie, refractometrie) cartea de faţă prezintă avantajul de a însuma toate aceste metode, de a le prezenta în mod unitar şi de a oferi posibilitatea unei comparaţii judicioase a aplicabilităţii lor. O vedere de ansamblu, strict necesară cercetătorilor organicieni, este mult uşurată de modul în care este alcătuită lucrarea.

Autorii s-au axat pe ideea de a pune la dispoziţia celor preocupaţi de aceste metode fizice, un material de utilitate practică. În scopul arătat apare obligativă cunoaşterea completă a fenomenului, fizic care stă la baza fiecărei metode, numai după care se poate aprofunda metoda respectivă şi cunoaşte domeniile de aplicabilitate, limitele de sensibilitate, selectivitatea etc. Se fac dese incursiuni în fizica teoretică, în structura materiei, fără însă a recurge la o matematizare excesivă. Numeroasele formule la care se face apel sînt deduse sau explicitate, asigurînd un bagaj de cunoştinţe foarte util scopului propus.

Descrierea aparaturii folosite în aceste metode fizice se limitează la elementele esenţiale, la principiile constructive, trecerea la utilizarea acesteia fiind astfel mult uşurată. Atenţia acordată aparaturii noi, merită evidenţiată, căci este descrisă pe larg aparatura folosită în spectroscopia de absorbţie în infraroşu, vizibil şi ultraviolet, cît şi cea necesară metodelor magnetice pentru obţinerea spectrelor R.E.S. şi R.M.N.

Domeniile de aplicare a fiecărei metode fizice în chimia organică sînt examinate pe larg evidenţiindu-se critic performanţele realizate şi cuprinzînd un bogat material documentar cu date de referinţă, între care se înscriu şi rezultatele propriilor cercetări ale autorilor. Dacă se menţionează scăderea importanţei refractometriei se evidenţiază rolul polarimetriei în studiul mecanismului de reacţie şi a structurii compuşilor organici, ori cel al spectrelor de microunde în determinarea cu exactitate a distanţelor interatomice.

Bogatul material privitor la frecvenţele caracteristice ale substanţelor organice, pe clase (benzile de absorbţie în infraroşu şi spectre Raman) serveşte şi pentru a evidenţia contribuţia acestei metode în studii de structură şi recent în măsurări cantitative ale interacţiunilor intramoleculare etc. Deoarece spectrele în ultraviolet şi vizibil dau informaţii numai asupra structurii electronice globale, se arată importanţa lor limitată subliniind, în schimb, rolul măsurătorilor de dipolmoment în stabilirea structurii. Spectroscopia de rezonanţă electronică de spin s-a dovedit de neînlocuit în studiul radicalilor liberi (mai ales a celor cu viaţă scurtă), precum şi în elucidarea mecanismului şi cineticii unor reacţii, ca şi spectrele de rezonanţă magnetică nucleară în studiul structurii compuşilor organici, ale deplasărilor chimice la diferite substanţe organice, echilibrelor tautomere şi cercetărilor stereochimice, diverselor tipuri de cuplaje etc. Tuturor acestor probleme autorii le-au consacrat o atenţie deosebită prezentînd un material bibliografic recent. O contribuţie o constituie şi materialul privind separările cromatografice şi cel al elucidării mecanismului reacţiilor organice cu ajutorul marcării izotopice.

● ● ●

A. Nemeş

Procedeu şi aparat pentru determinarea expeditivă, în serie, a solubilităţii substanţelor solide în lichide după metoda sintetică

Pentru determinarea solubilităţii de saturaţie a substanţelor solide în lichide, există, în principiu, două căi: metoda analitică şi cea sintetică.

Prima constă în analiza, printr-o metodă adecvată, a unei soluţii aduse la echilibrul de dizolvare în condiţii de termostatare

La metoda sintetică, se porneşte de la un amestec de compoziţie cunoscută şi se determină temperatura la care sistemul cu două faze trece într-un sistem cu o singură fază, adică temperatura la care dispare ultimul cristal.

Din literatură rezultă faptul că, prin ambele căi se pot obţine precizii de $\pm$ 0,5% [1].

Dintre cele două căi de determinare a solubilităţii, metoda analitică este mai laborioasă şi există riscul modificării echilibrului la prelevarea probei. Metoda sintetică se pretează la determinări în serie.

Deoarece se lucrează în sistem închis, metoda sintetică se utilizează avantajos la lucrul cu solvenţi volatili, cu substanţe şi solvenţi anhidri, sensibili (la oxigenul şi umiditatea atmosferică), sau toxici. Un alt avantaj al metodei sintetice constă în faptul că necesită cantităţi mai reduse de substanţă decît metoda analitică, iar substanţa luată în studiu nu se consumă. De aceea, metoda se foloseşte avantajos şi la lucrul cu cantităţi mici de substanţă, precum şi la studiul solubilităţii substanţelor rare şi scumpe.

Metoda se practică de mult [1,2] sub forma determinărilor singulare („limping point method"); au apărut, de asemenea, şi încercări de mecanizare [3]. Se lucrează în sistem dinamic (ridicarea continuă înceată a temperaturii), sau în sistem static (ridicarea în trepte a temperaturii şi menţinerea un timp dat).

În cadrul lucrării de faţă, s-a imaginat şi s-a realizat un dispozitiv care permite determinarea într-o singură serie a 9 perechi de valori temperatură-concentraţie de echilibru pe o curbă de solubilitate, aplicînd metoda sintetică.

Principiul procedeului este următorul: probele de compoziţie cunoscută (stabilită prin cîntărire), care se află în fiole cilindrice din sticlă cu pereţi subţiri, închise prin sudare, se fixează pe un cadru. Cadrul se introduce într-o baie de lichid transparent cu pereţii din sticlă şi se roteşte în jurul axei transversale a seriei de probe. Băii de lichid purtătoare de căldură i se dă un aport caloric continuu, cu o viteză de încălzire redusă, şi se urmăreşte dispariţia ultimului cristal cu ajutorul efectului Tyndall, iluminînd dispozitivul din spate. Se poate lucra şi în sistem static, prin ridicarea în trepte a temperaturii.

Aparatul (fig. 1 şi 2) constă dintr-un vas cilindric din sticlă *1* de 4,5 l, prevăzut cu un capac metalic *2*, pe care este fixat suportul de lagăre *3*, rezistenţa de încălzire *4*, spirala de răcire *5*, suportul pentru termo-

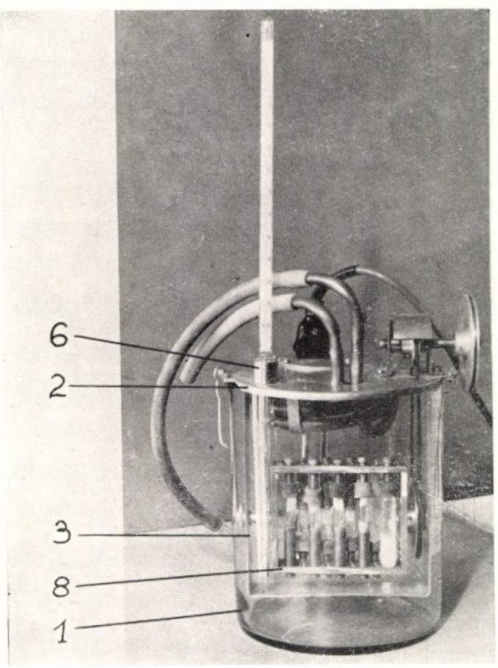


Fig. 1.

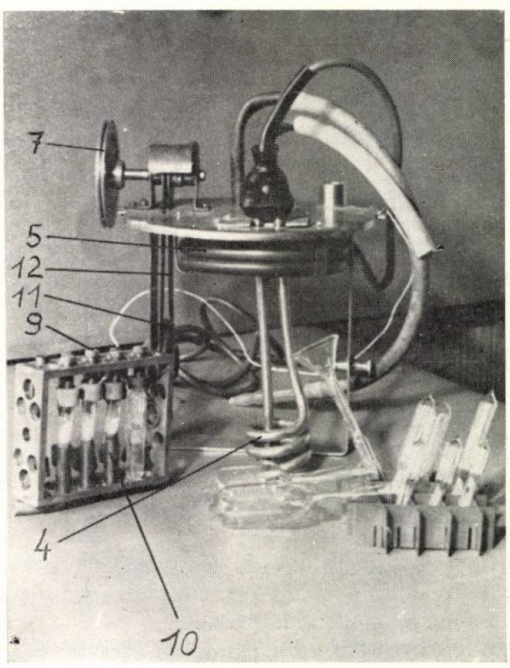


Fig. 2.

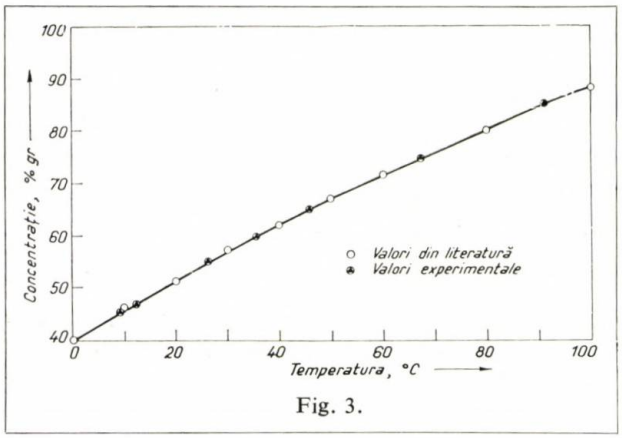


Fig. 3.

metru *6* și angrenajul *7*. Părțile metalice sînt confecționate din oțel inoxidabil (V2A) sau alamă galvanizată.

Pe suportul *3* se așază cadrul ușor demontabil *8*, care poartă probele fixate cu ajutorul șuruburilor *9* și la nevoie, al tijelor distanțiere 10, prevăzute cu tampoane de cauciuc. Cadrul se rotește cu ajutorul roții de transmisie *11* și al cordonului fără fine *12* (confecționat din cauciuc sau fibre poliamidice), prin angrenajul *7*.

Aparatul poate fi acționat cu motorul unui aparat universal de agitare de laborator cu turație reglabilă (de exemplu, tipul LR 40 al firmei VEB Prüfgerätewerk Medingen).

Viteza de încălzire se fixează cu ajutorul unui autotransformator reglabil.

În suportul *6*, se introduce un termometru de termostat de precizie (scara 0,1°C).

Ca lichid de baie, între 0 și 98°C, se folosește apa distilată, lipsită de impurități în suspensie și degazată în prealabil prin fierbere. Domeniul de temperatură se poate lărgi, atît spre temperaturi mai joase, cît și spre cele mai ridicate, prin utilizare ca lichid de baie a soluțiilor de săruri, respectiv a amestecurilor de apă-alcool etilic sau apă-glicerină.

Dacă se lucrează în sistem static, cu ridicarea în trepte a temperaturii, este necesară introducerea în circuitul de încălzire a unui termometru de contact și a unui releu.

Iluminarea din spate se efectuează cu un bec incandescent de 150W, astfel încît ochiul observatorului să fie ecranat de lumina directă a firului incandescent.

Procedeul și aparatul au fost verificate între 0 și 98°C, prin ridicarea curbei de solubilitate a ureei și a tioureei în apă. Ulterior, s-a utilizat cu succes și pentru determinări noi de solubilități, chiar în sisteme ternare [4—6.]

O variantă a procedeului și a aparatului, care permite determinări de solubilitate după același principiu, la presiuni pînă la circa 40 at, este brevetată [7].

Principalele avantaje ale procedeului și ale dispozitivului sînt următoarele:

— Față de determinările singulare, seriile de 9 probe reprezintă o economie considerabilă de timp și de muncă, la aceeași precizie.

Prin folosirea efectului Tyndall, observarea trecerii sistemului cu două faze într-un sistem cu o singură fază se face mai precis și mai ușor.

— Părțile constructive ale aparatului asigură expeditivitatea procedurii.

— La varianta pentru determinări de solubilitate sub presiune, în afara celor arătate, metoda are un avantaj esențial din punctul de vedere al transferului de căldură de la baie la probe. Este vorba anume despre faptul că, datorită aplicării unei presiuni exterioare apropiate celei din interiorul fiolelor cu probe, determinarea se poate efectua în fiole cu pereți subțiri, evitînd astfel și inconvenientele care pot surveni la sudarea fiolelor cu pereți groși (descompuneri, evaporări de solvent, imposibilitatea lucrului cu cantități mici de substanță).

— Aparatul este relativ simplu.

Figura 3 arată curba de solubilitate a ureei (p. a. Fabrica Reactivul) în apă, ridicată cu ajutorul aparatului, comparativ cu datele din literatură [8].

Datele obținute (viteză de încălzire 0,5°C/min, rotirea cadrului 60—80 ture/min, fiole de ∅ = 11 mm, 4 ml umplute circa 75% cristale mărunte obținute prin dizolvarea probelor, urmată de răcire bruscă) concordă cu cele din literatura de specialitate.

Figura 4 arată curba de solubilitate a tioureei (p.a. Fabrica Reactivul) în apă. Acest caz ilustrează bine influența condițiilor experimentale asupra rezultatelor. Sistemul trebuie menținut, practic, foarte aproape de echilibrul de dizolvare. După cum se observă din figură, în cazul cristalelor mai mari (prisme lungi de 2—3 mm cu secțiune de circa 1 mm^2), respectiv la încălzire rapidă, se obțin abateri care sînt mai mari la temperatură joasă și scad o dată cu ridicarea temperaturii.

Pentru a stabili faptul că viteza de dizolvare redusă nu împiedică atingerea echilibrului de dizolvare, este necesară efectuarea determinării la 2 viteze de încălzire diferite. Coincidența temperaturilor citite arată că viteza de dizolvare este suficient de mare.

În cazul vitezelor de dizolvare mici, trebuie lucrat în sistem static (ridicarea în trepte a temperaturii și menținerea sub agitare un anumit timp).

Viteza optimă de rotire a cadrului este aceea la care bula de aer parcurge încă toată lungimea fiolei în timpul unei rotiri. La viteze mari de rotire, bula de aer nu mai reușește să parcurgă toată lungimea

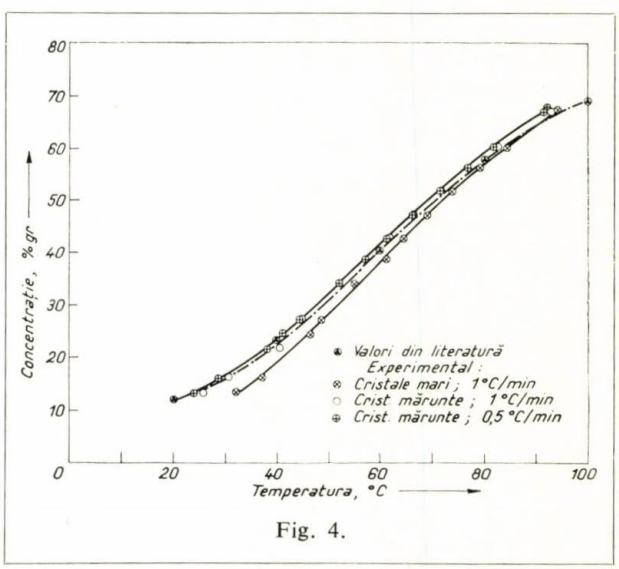


Fig. 4.

fiolei, lucru ce trebuie evitat. Viteza optimă de rotire depinde de mărimea fiolei și este, de regulă, între 60 și 80 ture/min.

În cazul sistemelor în care pot apărea fenomene de solvoliză (de exemplu, la soluțiile apoase-alcoolice de amide acilate [5] nu se recomandă obținerea cristalelor mărunte prin încălzirea probelor pînă la dizolvare și răcire bruscă, ci este satisfăcătoare mojararea fină a substanței. Temperaturile citite consecutiv la o probă, în acest caz, arată o scădere continuă, iar în soluția-mumă s-a putut evidenția cromatografic apariția produselor de solvoliză.

Este importantă evitarea impurificării lichidului de baie cu materii în suspensie (firișoare, scame). Degazarea prealabilă a apei distilate prin fierbere este necesară, datorită faptului că, altfel, în timpul încălzirii, se depun bule de gaz pe fiole, care împiedică vizibilitatea. Degazarea se efectuează chiar în aparat, iar spirala de răcire asigură readucerea rapidă a temperaturii la cea inițială.

La prepararea probelor, trebuie evitată aderarea substanței sau a solventului de pereții fiolei, în zona care va fi sudată. De aceea, substanța se introduce cu ajutorul unei pîlnii pentru prafuri și al unei vergele de sticlă, sau se confecționează astfel fiola, încît să se poată introduce substanța direct din tubușorul de cîntărire tip Pregl.

Fiolele (fig. 2) se confecționează din eprubete sau tuburi de sticlă. Mărimea lor este, de regulă, între 0,5 și 10 ml; peste 10 ml se reduce numărul probelor determinabile într-o serie. La fiole prea înguste, în anumite cazuri, bula de aer nu mai asigură agitarea bună a probei.

Se recomandă folosirea fiolelor mici din următoarele motive:

1. Necesită consum redus de substanță (care deseori trebuie să fie de puritate ridicată).

2. Există un raport bun între suprafața fiolelor (suprafața de transfer al căldurii de la baie spre probă) și volumul probei, raport care scade o dată cu creșterea dimensiunilor fiolei.

Pentru închiderea fiolelor, este necesar un bec suflător cu flacără ascuțită. Etanșeitatea sudurii se poate verifica prin recîntărirea probelor după efectuarea determinării.

Din motive de tehnica securității, capacul aparatului se leagă electric la pămînt, iar la instalarea unui aparat nou se verifică, cu polariscop, baia de sticlă, ca să nu aibă tensiuni.

În concluzie, s-a elaborat un procedeu și un dispozitiv pentru determinarea expeditivă, în serie, a solubilității substanțelor solide în lichide după metoda sintetică. Procedeul și aparatul descrise pot fi utile la alegerea dizolvanților pentru sinteze, la elaborarea procedeelor de separare și purificare, bazate pe diferențe de solubilitate, precum și în cercetarea fundamentală.

Aduc mulțumiri lui I. Molnar și ing. R. Adam pentru sugestiile și ajutorul acordat la construirea aparatului.

Bibliografie

1. Kienitz, H. și Müller, E. „Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), **III**, Ed. IV Ed. G. Thieme Stuttgart 1955 cap. IV.
2. Mader, W. J., Vold, R. D. și Vold, M. J. A. Weisberger: „Technique of Organic Chemistry" 1.I., ed. III, Interscience 1963, cap. XI.
3. Satterfield, R. C. și Hauler, M. J. Chem. Eng. Data **10**, nr. 4, 1965, p. 396.
4. Kerek, F., Bacaloglu, R. și Ostrogovich, G. Rev. Roumaine Chim. **12**, 1967, p. 1 381.
5. Catalina, E., Teză de doctorat, Universitatea Al. I. Cuza, Iași, 1972.
6. Ostrogovich, G. și Nemeș, A. Lucrare inedită.
7. Nemeș, A. Brevet românesc Nr. 53537.
8. Neniţescu, C. D. și Ioan, V. Manualul inginerului chimist, Densități și solubilități, **II**, cap. 1, Ed. tehnică, 1952.

● ● ●

BREVET nr. 54668

Dosar nr. 61.234
Data înregistrării: 11.10.1969
Data publicării: 30.09.1972
Autori: Ing. Traian Mircea Filotti
Chim. Victor Bucur
Ing. Eugenia Georgescu
Chim. Teodora Mazăre
Dr. ing. Ioan Ghejan
Ing. Marius Aurel Barbul
Ing. Elena Lygia Popescu
Dr. ing. Ion Zîrnă
Dr. ing. Doru Ion Grigoriu
Ing. Vasile Popescu — Ploiești

C.I.B.: B 01 j 11/06
Cl.: 12.g, 4/01
C.Z.U.: 66—9

Titular: Institutul de Cercetare și proiectare ptr. prelucrarea țițeiului — Ploiești

Procedeu de preparare a unui catalizator pentru reformarea și aromatizarea benzinelor

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unui catalizator cu selectivitate mare pentru reformarea și aromatizarea benzinelor și constituie o perfecționare a invenției principale cu descrierea nr. 52.968.

Conform invenției principale, procedeul folosește depunerea silicei pe suprafața unei alumine cu un conținut de 4—40% apă prin impregnare cu un compus halogenat al siliciului înainte sau după activare termică. Prezintă dezavantajul obținerii unui catalizator care determină cifre octanice mici și o aromatizare necorespunzătoare la prelucrarea materiilor prime sărace în naftene.

Alt procedeu care folosește contactarea cu HF și tratarea cu acid cloroplatinic și H_2S urmată de calcinare și reducere cu hidrogen, prezintă dezavantajul obținerii unui catalizator cu selectivitate scăzută și randamente mici.

Procedeul conform invenției de perfecționare înlătură dezavantajele amintite prin aceea că efectuează tratarea suportului de alumină, pe care s-a depus silice, cu soluție HF într-o proporție optimă, apoi se activează termic și se impregnează cu acid cloroplatinic astfel încît catalizatorul finit să conțină 0,1—1% metal platinic, 0,2—1% silice și 0,1—2% fluor.

Avantajele procedeului sînt concretizate în obținerea unui catalizator activ și stabil în procesele de reformare și aromatizare, cu creșterea cifrei octanice la peste 94, iar în reacțiile de dehidrociclizare a parafinelor se remarcă prin activitate și selectivitate înaltă.

Liliana Crăciunescu

Difuziunea ionilor agresivi prin gelurile formate la coroziunea pietrei de ciment

Utilizarea pe scară largă a betonului simplu şi a celui armat impune studierea proprietăţilor lor fizico-chimico-mecanice, pentru stabilirea celor mai avantajoase condiţii de exploatare, în scopul măririi durabilităţii construcţiilor executate din aceste materiale.

Dezvoltarea continuă a industriei a atras după sine lărgirea domeniului de utilizare a betoanelor şi diversificarea condiţiilor de exploatare, ceea ce impune ameliorarea permanentă a proprietăţilor acestor materiale şi, mai ales, a rezistenţelor chimice faţă de diverşii agenţi agresivi existenţi în mediile naturale şi industriale.

Betonul are rezistenţă chimică limitată, dependentă de foarte mulţi factori legaţi de componenţi, compoziţie, tehnologie de lucru, precum şi de natura mediului agresiv, de temperatură etc. Componenţii betonului se comportă diferit sub acţiunea mediului agresiv, partea cea mai vulnerabilă la coroziune fiind piatra de ciment. Degradarea pietrei de ciment prin coroziune este un fenomen complex, de natură fizico-chimică, ce depinde de o multitudine de factori legaţi de componenţi, compoziţie, grad de hidratare, vîrstă, precum şi de proprietăţile mediului agresiv.

Procesele de coroziune duc la modificarea compoziţiei, structurii şi proprietăţilor pietrei de ciment, modificări ce pot duce, în ultimă instanţă, la degradarea ei completă.

Indiferent de mecanismul reacţiilor ce stau la baza proceselor de coroziune, în urma acestora se formează geluri, deosebite din punctul de vedere al compoziţiei chimice de cele existente iniţial în piatra de ciment [1—5].

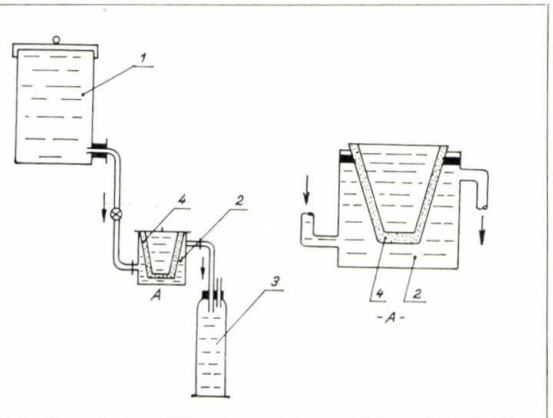


Fig. 1. Instalaţia utilizată pentru urmărirea difuziunii prin gelurile formate la coroziunea pietrei de ciment: *1* — rezervor apă distilată; *2* — celula de sticlă; *3* — recipient colector; *4* — creuzet cu gel în pori.

Reacţiile chimice dintre componenţii pietrei de ciment şi fluidele agresive, reacţii ce stau la baza proceselor de coroziune a pietrei de ciment, decurg în sistem eterogen, după legi specifice. În cinetica acestor reacţii, un rol deosebit îl au fenomenele de difuziune a reactanţilor prin produsele de reacţie, fenomene ce le determină viteza şi modul de desfăşurare. Cînd produsele de reacţie sînt geliforme, aşa cum se întîmplă în coroziunea pietrei de ciment, procesele de difuziune se complică foarte mult. Difuziunea prin geluri este un proces deosebit de complex şi care, foarte rare ori, decurge singur. De obicei difuziunea prin geluri este însoţită de fenomene secundare (fenomene de suprafaţă, reacţii între reactanţi sau între aceştia şi componenţii gelului etc.) [6].

Difuziunea prin geluri depinde, pe de o parte, de compoziţia, structura şi vîrsta gelurilor, iar, pe de altă parte, de natura, *p*H-ul, temperatura substanţelor care difuzează, precum şi de impurităţile conţinute eventual de acestea [7, 8].

Din cele menţionate se poate trage concluzia că, în mecanismul coroziunii pietrei de ciment, un rol important îl ocupă difuziunea ionilor agresivi prin gelurile formate ca produse de reacţie ale acestor procese complexe. Cercetarea difuziunii prin geluri contribuie la elucidarea mecanismului fenomenelor de coroziune a pietrei de ciment.

În această lucrare se expun rezultatele cercetărilor asupra difuziunii unor anioni prin gelurile formate la decalcifierea pietrei de ciment. Ca anioni au fost aleşi cei de clor şi sulfatici, frecvent întîlniţi în mediile naturale şi industriale.

Metoda de lucru

Pentru urmărirea difuziunii prin geluri s-a alcătuit un model asemănător pietrei de ciment atacată de coroziune, acesta realizîndu-se prin obţinerea gelurilor în porii unor creuzete ceramice poroase. În acest model, materialul creuzetului reprezintă partea din piatra de ciment neatacată de coroziune, iar gelul din pori — produsele de coroziune prin care urmau să difuzeze agenţii agresivi.

Pentru urmărirea desfăşurării în timp a difuziunii s-a utilizat o instalaţie (fig. 1) cu ajutorul căreia s-a putut determina cantitatea de grame—ioni difuzaţi prin gel la un anumit interval de timp.

Pentru obţinerea gelurilor creuzetele ceramice poroase, uscate în prealabil, au fost peliculizate cu o suspensie apoasă de ciment. Cantitatea de suspensie de ciment necesară pentru un creuzet a fost astfel

aleasă, încît ea să poată forma, în interiorul creuzetului, o peliculă continuă şi aderentă. La contactul cu suportul poros şi uscat, suspensia a pierdut repede o parte din apă, şi în acest mod s-a format în interiorul creuzetului o peliculă continuă de pastă de ciment. Odată cu absorbţia apei din suspensie, în pori a pătruns şi o cantitate de ciment, suficientă pentru a colmata porii creuzetului.

Creuzetele peliculizate cu pastă de ciment au fost menţinute umede o perioadă de 7 şi, respectiv, 28 de zile. După scurgerea acestor intervale de timp de păstrare umedă, a fost verificată impermeabilitatea creuzetelor la apă. Cele ce au dat rezultate pozitive la această probă au fost supuse atacului cu acid clorhidric concentrat, pentru distrugerea pietrei de ciment, în scopul transformării ei într-un amestec de geluri. Contactul pietrei de ciment cu agentul agresiv s-a făcut prin difuzia soluţiei concentrate de acid clorhidric prin porii creuzetelor, colmataţi cu materialul supus atacului chimic. Acest mod de lucru a fost ales în scopul transformării totale a pietrei de ciment — din porii şi din interiorul creuzetului — în amestec de geluri. Contactul cu acidul clorhidric concentrat timp de 48 de ore a dus la transformarea pietrei de ciment într-un material geliform, voluminos, de culoare alb-gălbuie. După încheierea acestui proces, masa gelatinoasă, formată în interiorul creuzetelor, a fost înlăturată, pentru ca gelul să rămînă numai în pori, iar creuzetele au fost spălate cu apă distilată, pînă ce s-a constatat absenţa ionilor de clor în apele de spălare.

În lucrarea de faţă se va analiza difuziunea ionilor Cl^- şi SO_4^{2-} prin gelurile formate prin distrugerea a două tipuri de piatră de ciment: una obţinută din ciment unitar şi cealaltă obţinută dintr-un ciment cu 25% tras, adăugat la acelaşi clincher din care provenea şi cimentul unitar.

Pe cele două tipuri de geluri obţinute din cele două feluri de piatră de ciment, păstrate umede timp de 28 de zile înainte de distrugere cu Cl, s-a urmărit desfăşurarea mersului difuziunii ionilor Cl^- şi SO_4^{2-} din soluţiile 1N ale clorurilor de sodiu, calciu, magneziu, aluminiu şi, respectiv, ale sulfaţilor de potasiu, sodiu, amoniu, magneziu şi aluminiu.

A fost determinată influenţa timpului de întărire (a vîrstei) a pietrei de ciment supuse atacului, prin urmărirea desfăşurării proceselor de difuziune prin geluri obţinute după 7 zile şi 28 de zile de păstrare în mediu umed.

Influenţa fenomenelor de îmbătrînire asupra desfăşurării proceselor de difuziune a fost cercetată pe geluri, păstrate timp de 90 de zile în apă distilată.

Rezultatele obţinute

Clorurile şi sulfaţii ce vin în contact cu piatra de ciment au o comportare diferenţiată în coroziunea acesteia. Nu se poate vorbi despre coroziunea cauzată de cloruri sau sulfaţi, în general, deoarece fiecare dintre aceste săruri au o comportare specifică. Din rezultatele cercetării de faţă, precum şi din datele anterior obţinute [9, 10] reiese că — în diferenţierea în comportarea clorurilor şi, respectiv, ale sulfaţilor — un rol important îl au fenomenele de difuziune prin gelurile for-

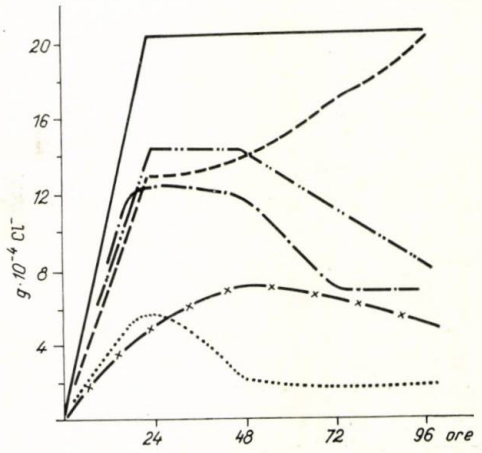


Fig. 2. Difuziunea ionilor de clor prin gelul obţinut din ciment unitar:
——— NH_4Cl; – – – – – KCl; ——..—— $NaCl$;
——·—— $AlCl_3$; ..... $CaCl_2$; ——x—— $MgCl_2$.

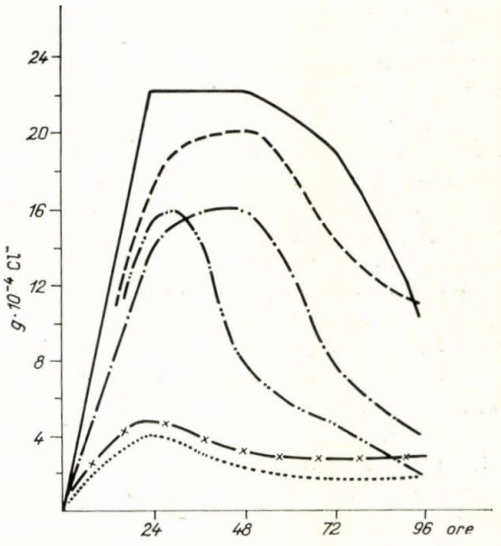


Fig. 3. Difuziunea ionilor de clor prin gelul format din ciment cu 25% tras:
——— NH_4Cl; – – – – – KCl; ——·—— $NaCl$;
——..—— $MgCl_2$; ——x—— AlC_3; .....$CaCl$.

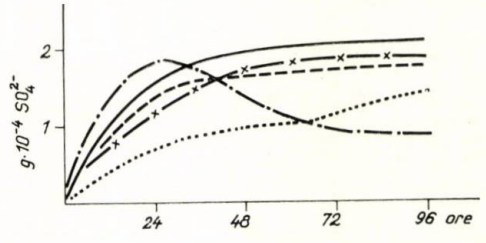


Fig. 4. Difuziunea ionilor SO_4^{2-} pin gelul format din ciment unitar:
——— Na_2SO_4; ——x—— $Al_2(SO_4)_3$; – – – – $(NH_4)_2SO_4$;
——·—— K_2SO_4; .....$MgSO_4$.

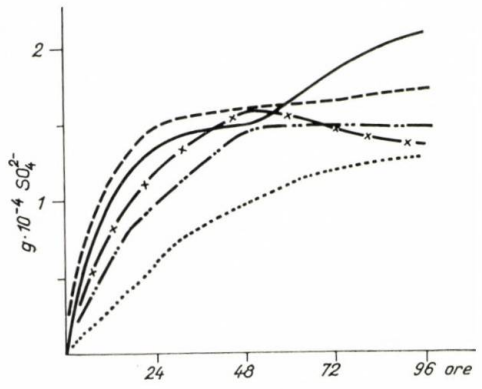


Fig. 5. Difuziunea ionilor SO_4^{2-} prin gelul format din ciment cu 25% tras:
———Na_2SO_4; – – – –$(NH_4)_2SO_4$; ——— .. ——— K_2SO_4;
———x——— $Al_2(SO_4)_3$; .....$MgSO_4$.

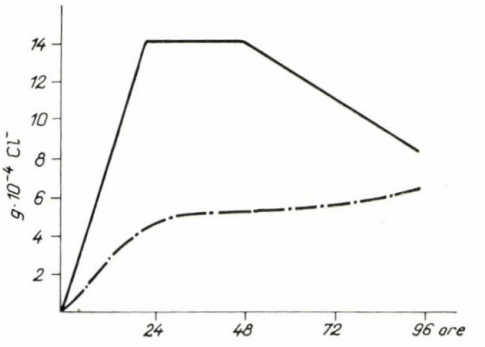


Fig. 6. Influența vîrstei gelului format din ciment unitar asupra difuziunii Cl^- din NaCl:
_____ gel proaspăt; _____ · _____ gel îmbătrînit.

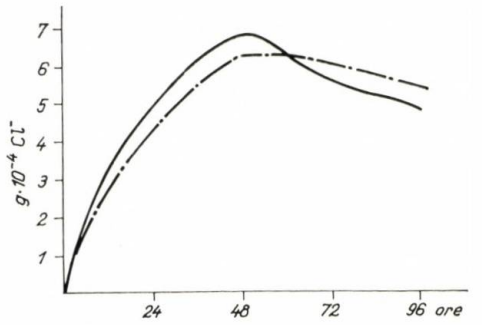


Fig. 7. Influența vîrstei gelului format din ciment unitar asupra difuziunii Cl^- din $MgCl_2$:
_____ gel proaspăt; _____ · _____ gel îmbătrînit.

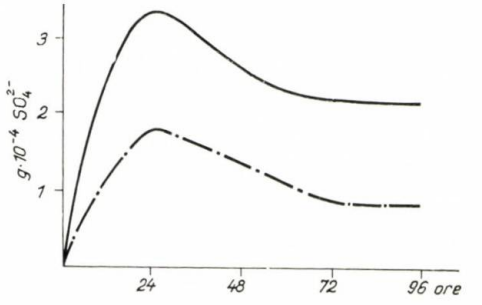


Fig. 8. Influența vîrstei gelului format din ciment unitar asupra difuziunii ionilor SO_4^{2-} din K_2SO_4:
_____ · _____ gel proaspăt; _____ gel îmbătrînit.

mate la coroziunea pietrei de ciment. Difuziunea anionilor este puternic influențată de cationul însoțitor, ceea ce duce la diferențierea în comportarea clorurilor și sulfaților față de piatra de ciment și, deci, și față de beton.

Din rezultatele obținute a reieșit că difuziunea ionilor de clor și a celor sulfatici prin gelurile formate prin decalcifierea pietrei de ciment depinde atît de natura pietrei de ciment supusă atacului chimic, cît și de cationii ce însoțesc anionii cercetați.

Pentru gelurile provenite din piatra de ciment unitar (fig. 2), numai clorura de potasiu dă creșteri continui ale cantității de grame-ioni Cl^- difuzați. Potasiul afînează structura acestor geluri, fenomen observat și pentru gelurile pure de bioxid de siliciu hidratat [9] și de acizi ferici hidratați [10].

Pentru gelurile din piatra de ciment cu 25% tras, modificarea compoziției gelurilor — prin prezența trasului în cimentul din care provine piatra de ciment distrusă cu acid clorhidric — duce la desfășurarea diferită a proceselor de difuziune a ionilor de clor (fig. 3). În primul interval de timp (24—48 de ore), toate clorurile dau valori mai mari ale cantităților de ioni Cl^- difuzați față de gelurile formate din cimentul unitar. După această perioadă, însă, dau scăderi mari ale difuziunii în timp. Numai în cazul clorurii de calciu cele două tipuri de geluri se comportă practic identic la difuziunea ionilor Cl^-. În cazul gelurilor din piatra de ciment cu adaos de tras, ionul de potasiu nu-și mai exercită pregnant acțiunea de permeabilizator față de ionii de clor.

În ceea ce privește difuziunea ionilor SO_4^{2-}, se observă că — atît pentru amestecurile de geluri provenite din piatra de ciment unitar (fig. 4), cît și din cea din ciment cu adaos de 25% tras (fig. 5) — influența cationului asupra difuziunii anionului este mai slabă decît în cazul clorurilor. Diferențierea dintre comportările sulfaților cercetați este mai mult de ordin calitativ, decît cantitativ.

Pentru cele două tipuri de geluri cercetate, valorile cele mai mari ale difuziunii le prezintă, în ultimă instanță (la 96 de ore), sulfatul de sodiu, iar creșteri permanente în timp prezintă sulfatul de magneziu, ceea ce poate fi o cauză a agresivității mari a acestor sulfați față de betoane.

Păstrarea gelurilor obținute prin distrugerea pietrei de ciment în atmosferă uscată duce la pierderea etanșeității la apă a creuzetelor. Păstrarea umedă, pînă la 90 de zile, a dus la păstrarea impermeabilității creuzetelor în 90% din cazuri. Pe creuzetele etanșe s-a urmărit influența îmbătrînirii gelurilor asupra desfășurării proceselor de coroziune.

Din rezultatele cercetărilor a reieșit că influența exercitată de vîrsta gelurilor formate prin distrugerea pietrei de ciment asupra desfășurării proceselor de difuziune depinde atît de felul gelului, cît și de natura substanțelor ce difuzează. Astfel, pentru gelurile din piatra de ciment unitar, fenomenele de îmbătrînire sînt însoțite de micșorarea permeabilității la ionii de clor din NaCl (fig. 6) și de o ușoară creștere a ei în cazul $MgCl_2$ (fig. 7). În cazul difuziunii ionilor SO_4^{2-} prin acest gel, permeabilitatea gelului crește cu creșterea vîrstei. Această creștere atinge valori mari la K_2SO_4 (fig. 8) și este mică pentru $MgSO_4$ (fig. 9). În cazul sărurilor de magneziu, difuziunea poate fi

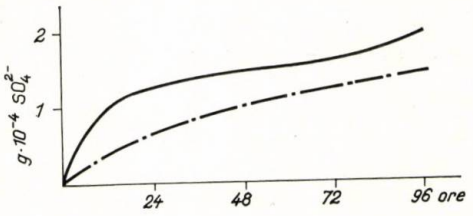


Fig. 9. Influenţa vîrstei gelului format din ciment unitar asupra difuziunii — ionului SO_4^{2-} din $MgSO_4$:
_____ gel îmbătrînit; _____ · _____ · gel proaspăt.

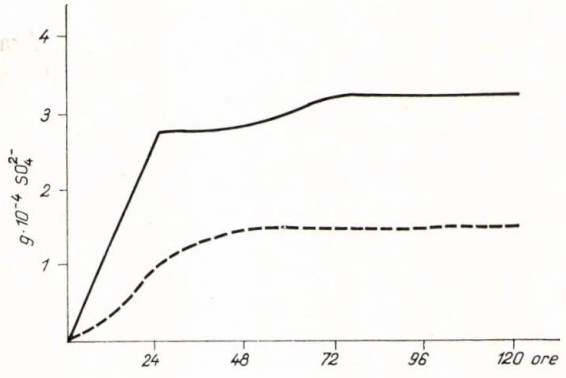


Fig. 10. Influenţa vîrstei gelului format din ciment cu 25% tras asupra difuziunii ionilor SO_4^{2-} din K_2SO_4:
– – – – gel proaspăt; _____ gel îmbătrînit.

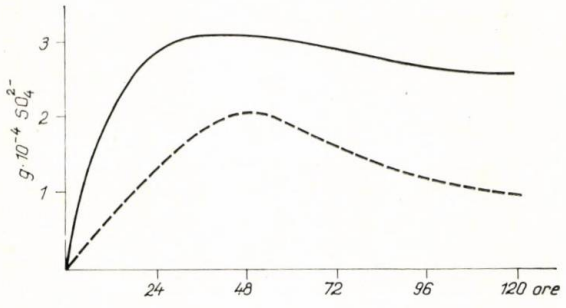


Fig. 11. Influenţa vîrstei gelului format din ciment cu 25% tras asupra difuziunii ionilor SO_4^{2-} din $Al_2(SO_4)_3$;
– – – – – – – gel proaspăt; _____ gel îmbătrînit.

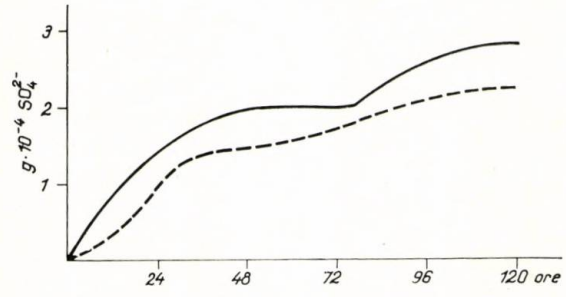


Fig. 12. Influenţa vîrstei gelului format din ciment cu 25% tras asupra difuziunii ionilor SO_4^{2-} din Na_2SO_4:
– – – – – – gel proaspăt; _____ gel îmbătrînit.

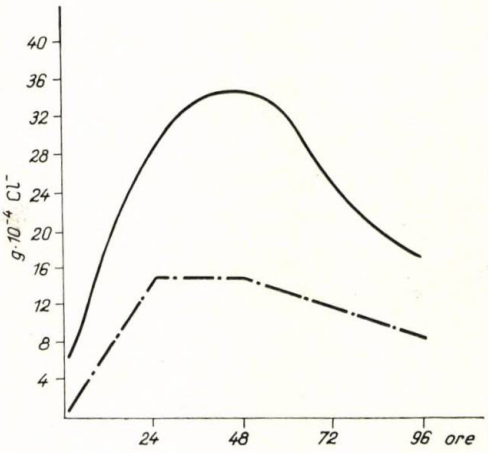


Fig. 13. Influenţa vîrstei pietrei de ciment supuse atacului chimic asupra difuziunii Cl^- din NaCl prin gelul format din ciment unitar:
_____ pastă distrusă după 7 zile;
_____ · _____ · _____ pastă distrusă după 28 zile.

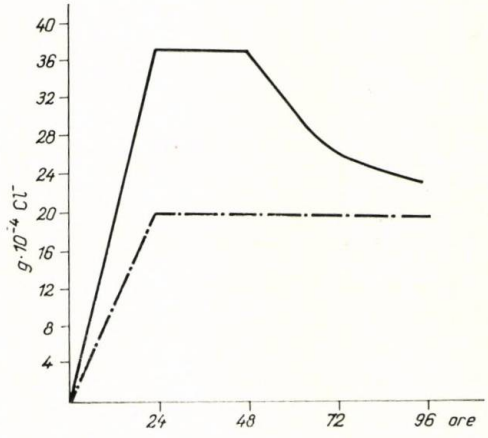


Fig. 14. Influenţa vîrstei pietrei de ciment supuse atacului chimic asupra difuziunii ionilor Cl^- din NH_4Cl prin gelul format din ciment unitar:
_____ pastă distrusă după 7 zile;
_____ · _____ · _____ pastă distrusă după 28 zile.

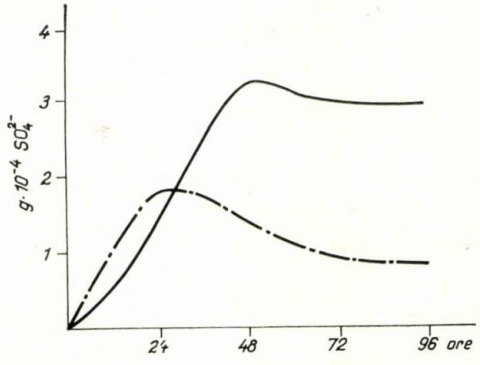


Fig. 15. Influenţa vîrstei pietrei de ciment asupra difuziunii SO_4^{2-} din K_2SO_4 prin gelul format din ciment unitar:
_____ pastă distrusă după 7 zile;
_____ · _____ pastă distrusă după 28 zile.

însoțită atît de reacții de hidroliză a agentului agresiv, cu formare de $Mg(OH)_2$ gelic, cît și reacții de dublu schimb cu substanțele ce alcătuiesc gelul format din piatra de ciment. Din această cauză, modificările survenite în desfășurarea proceselor de difuziune al anionilor însoțiți de magneziu sînt diferite de cele date în cazul sărurilor metalelor alcaline.

În cazul gelurilor formate din piatra de ciment provenită din cimentul cu 25% tras, permeabilitatea la ionii SO_4^{2-} crește cu creșterea vîrstei gelurilor, dar diferențiat, în funcție de natura cationului însoțitor (fig. 10, 11 și 12).

Timpul de hidratare a cimentului — înainte de supunerea pietrei de ciment atacului chimic — influențează desfășurarea fenomenelor de difuziune. Astfel, pentru gelurile formate din piatra de ciment unitar, menținerea timp de 7 zile în apă — înainte de distrugerea cu acid clorhidric — duce la formare de geluri mai permeabile la ionii agresivi, decît în cazul păstrării umede a acesteia timp de 28 de zile, înainte de a o supune atacului chimic.

Pentru clorurile de sodiu (fig. 13) și amoniu (fig. 14) se modifică mersul difuziunii cantitativ și calitativ. Curbele obținute pe gelurile formate din piatră de ciment de vîrsta mai mare (28 de zile) au maxime mai atenuate (NaCl) sau chiar inexistente (NH_4Cl), față de gelurile obținute după 7 zile de păstrare umedă. În cazul sulfatului de potasiu, gelul obținut din piatra de ciment de vîrstă mai mare este mai puțin permeabil la ionii SO_4^{2-}, decît cel obținut după 7 zile (fig. 15). Deci, cu creșterea vîrstei pietrei de ciment supuse atacului chimic, scade permeabilitatea gelurilor formate în urma procesului de coroziune la ionii de clor și sulfatici. Această constatare vine în sprijinul recomandării făcute, în sensul că, în unele cazuri de coroziune a pietrei de ciment, este bine ca aceasta să vină în contact cu agentul agresiv după o perioadă mai lungă de păstrare umedă. Printr-o hidratare mai profundă, se obține o piatră de ciment mai compactă; păstrarea umedă împiedică microfisurările, iar din piatra de ciment de vîrstă mai mare se formează gelurile mai puțin permeabile la ionii agresivi de clor și sulfatici.

Concluzii

1. Difuziunea ionilor Cl^- și SO_4^{2-} prin gelurile formate prin transformarea totală a pietrei de ciment în amestec de geluri depinde de natura cimentului folosit.

2. Adaosul de 25% tras scade permeabilitatea gelurilor de ionii Cl^-, difuziunea avînd tendința generală de frînare în timp.

Pentru ionii SO_4^{2-} adaosul de 25% tras la ciment duce la scăderea influenței cationului asupra desfășurării difuziunii acestor anioni, diferențierea în comportarea sulfaților fiind mai mică decît în cazul gelurilor obținute din piatra de ciment unitar.

3. Cationii influențează difuziunea anionilor de clor și sulfatici prin gelurile formate din piatra de ciment unitar și din ciment cu 25% tras; această influență este calitativ mai pronunțată pentru ionii Cl^- și pentru gelurile formate din piatra de ciment unitar.

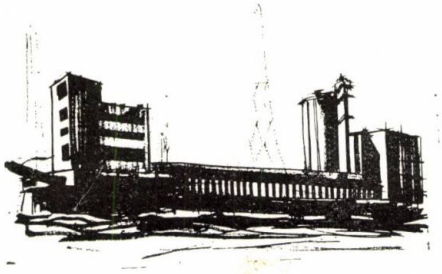
Ionul de potasiu din clorura de potasiu își manifestă acțiunea dizolvantă, în cazul gelurilor formate din piatra de ciment unitar; introducerea a 25% tras anulează această proprietate a ionului respectiv, ceea ce subliniază modificările aduse de adaosul de tras în structura și compoziția gelurilor formate.

4. Îmbătrînirea gelurilor influențează desfășurarea difuziunii; această influență este diferențiată, în funcție de compoziția pietrei de ciment din care provine gelul, de anionul ce difuzează și de cationul care îl însoțește pe acesta.

5. Vîrsta pietrei de ciment supuse atacului chimic influențează desfășurarea difuziunii ionilor Cl^- și SO_4^{2-} prin gelurile formate prin coroziune; cu cît atacul chimic intervine mai tîrziu, cu atît din piatra de ciment se formează geluri mai puțin permeabile la ionii de clor și SO_4^{2-}, ceea ce constituie o explicație a constatării că piatra de ciment rezistă mai bine la coroziune, dacă aceasta intervine după o perioadă mai lungă de păstrare umedă.

Bibliografie

1. Steopoe, Al., Zement, 1935, p. 795.
2. Steopoe, Al., Durabilitatea betonului, 1965, p. 110.
3. Chatterj, S., V.S.I.C.C., Tokyo, 1968, Supplimentary paper nr. III, p. 12.
4. Lea, F. M., The chemistry of cement and concrete, 1956, p. 287.
5. Lea, F. F., Op. cit. p. 225.
6. Putilova, Rkavodstro po kolloidnoi himii, 1955, p. 209.
7. Dumanscki, A. V., Coloizii, 1943, p. 421.
8. Weisberger, A., The tehnicque of organic chemistry, II, p. 987.
9. Crăciunescu, L., Rev. Mater. Constr., 1969, p. 251.
10. Crăciunescu, L., Zement-Kalk-Gips, 1971, p. 480.
11. Crăciunescu, L., Zement-Kalk-Gips, 1969, p. 182.
12. Bonzel, I., Revue Mater, Constr, 1964, p. 580.



E. Roman

MECANISMUL DE ACŢIUNE A INHIBITORILOR DE COROZIUNE

II. Inhibitori pasivatori

Majoritatea inhibitorilor de coroziune se pot încadra, după mecanismul de acţiune, în două mari clase: substanţe care acţionează în procesul de coroziune prin adsorbţie pe suprafaţa metalului şi substanţe care scad viteza de coroziune prin formare de filme protectoare. În prima grupă intră aproape toţi inhibitorii organici, precum şi cîţiva ioni anorganici. Dintre inhibitorii anorganici, cei mai importanţi din punct de vedere practic — combaterea coroziunii în circuitele de apă — sînt pasivatorii. Alături de aceştia, dintre inhibitorii anorganici mai pot fi enumeraţi:

— ionii halogen, oxidul de carbon etc.;

— sărurile de zinc, magneziu etc., care formează pe suprafaţă filme de hidroxid insolubil cu ionul hidroxil rezultat din reacţia de reducere a oxigenului dizolvat în soluţie;

— sărurile metalelor grele (As, Pb, Cd, Bi etc.), care acţionează prin reducere şi formare de filme metalice, pe care supratensiunea hidrogenului este mare;

— polifosfaţii, care în prezenţa sărurilor de calciu formează compuşi coloidali ce se depun pe zonele catodice.

1. Mecanismul de acţiune a inhibitorilor pasivatori

Din punctul de vedere al coroziunii metalelor şi aliajelor, fenomenul de pasivare prezintă o deosebită importanţă. Pasivitatea este o stare de rezistenţă mare la coroziune a metalelor şi aliajelor, provocată de micşorarea vitezei procesului anodic. O serie de metale, numite „metale-valvă", au tendinţa de a se pasiva instantaneu prin acoperire cu un strat de oxid protector. Din această grupă fac parte titanul, aluminiul, beriliul, germaniul etc. Curbele anodice de polarizare pentru metalele-valvă nu prezintă o tranziţie activ-pasiv. Alte metale, de exemplu cele din grupa fierului, se pasivează numai după depăşirea unei anumite valori a curentului anodic. În zona pasivă, metalul continuă să se dizolve cu o viteză foarte mică, mult inferioară vitezei de autodizolvare în mediul corosiv respectiv. Valorile caracteristice pentru o curbă de pasivare (fig. 1) sînt curentul critic de pasivare (curentul necesar pentru pasivare suprafeţei i_{critic}), curentul în stare pasivă i_p (determinat de viteza de dizolvare a filmului de oxid) şi potenţialul Flade E_F (potenţialul la care metalul trece din stare pasivă în stare activă). În cazul prezenţei simultane în mediu a unui agent oxidant şi a ionilor halogen, este posibilă apariţia coroziunii în pitting. În acest caz, întinderea zonei pasive este determinată de poziţia potenţialului critic de pitting E_{pit} (de rupere).

Metalele din grupa fierului pot fi protejate faţă de acţiunea mediului corosiv, prin aducerea în stare pasivă, fie prin polarizare anodică (protecţie anodică), fie prin adăugarea în mediu corosiv a unui oxidant puternic. În mod obişnuit, în grupa inhibitorilor pasivanţi nu sînt încadrate numai substanţe puternic oxidante, ci şi altele care formează filme protectoare pe suprafaţă.

Înhibitorii pasivanţi se împart în două clase:

a. *Pasivatori direcţi*

Din această grupă fac parte substanţe cu un caracter puternic oxidant. Aceste substanţe sînt depolarizatori catodici puternici, care, prin reducerea lor, determină valori mari ale curentului pe zonele anodice, valori ce depăşesc valoarea curentului critic de pasivare.

În absenţa oxidantului, la potenţialul de coroziune corespunzător metalului şi mediului corosiv, viteza de dizolvare a metalului este dată de egalitatea vitezelor proceselor anodice şi catodice ce au loc pe suprafaţă:

$$i_{cat.} = i_{anod.} = i_{cor.} \qquad (1)$$

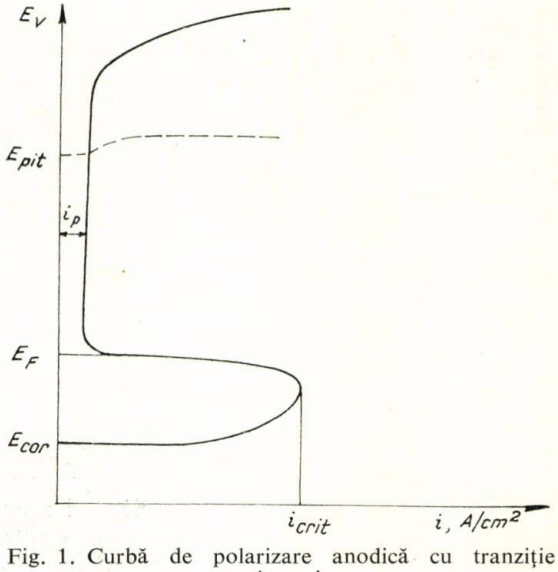


Fig. 1. Curbă de polarizare anodică cu tranziţie activ-pasiv.

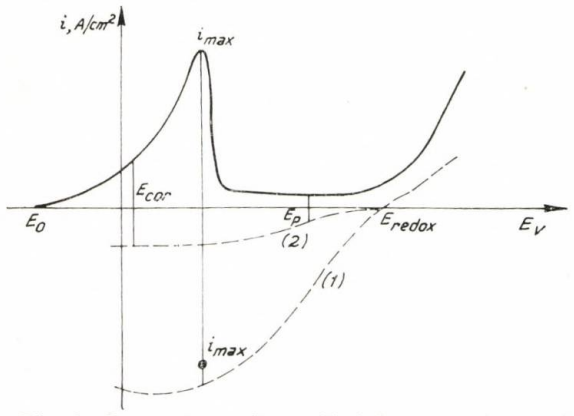


Fig. 2. Comportarea electrochimică a unui metal pasivabil în prezența unui oxidant.

În prezența unui oxidant care se reduce la suprafață cu o viteză $i_{oxid.}$, viteza procesului pe zonele anodice va crește conform relației:

$$i_{oxid.} + i_{cat.} = i_{anod.} \quad (2)$$

Cînd:

$$i_{oxid.} + i_{cat.} > i_{crit.} \quad (3)$$

potențialul se deplasează puternic spre valori pozitive, curentul de dizolvare scade, această comportare indicînd trecerea metalului în stare pasivă.

Prin urmărirea potențialului Flade se ajunge la concluzia că atît la pasivarea prin polarizare anodică, cît și prin pasivare cu oxidanți, mecanismul este același [1]. Acest lucru a fost confirmat prin studiul filmelor formate pe suprafață în cele două cazuri.

În figura 2 este reprezentată comportarea unui metal pasivabil (cu potențialul reversibil $E_{Me/Me\ z^+}$) în prezența unui oxidant (potențialul de oxidoreducere $E_{redox.}$).

Calitățile care se cer unui bun pasivant sînt legate de valoarea potențialului de oxidoreducere și de poziția relativă a curbei de reducere a oxidantului față de curba anodică de polarizare a metalului. Substanța oxidantă trebuie să aibă un potențial de oxidoreducere mai nobil decît potențialul Flade:

$$E_{redox.} > E_F \quad (4)$$

și să se reducă ușor. Curba 1 din figura 2 indică cazul unui oxidant care poate determina apariția pasivării, deoarece în prezența sa valoarea curentului pe suprafața metalului va fi superioară curentului critic de pasivare. Pentru curba 2, reducerea oxidantului nu determină trecerea în zona pasivă. Dacă metalul a fost adus în stare pasivă prin alt mijloc, starea de pasivitate poate fi totuși menținută.

Cromații, bicromații, azoții, osmiații acționează ca pasivatori în absența oxigenului, fiind substanțe puternic oxidante. Alte substanțe, de exemplu molibdații și wolframații, acționează ca pasivatori numai în prezența oxigenului. Aceste substanțe au o putere oxidantă mai slabă și numai în cazul unei depolarizări mixte oxidant-oxigen provoacă pasivarea.

b. *Pasivatori indirecți*

În această grupă intră un număr relativ mare de substanțe neoxidante: hidroxizii și carbonații metalelor alcaline, fosfați, silicați, borați etc., care acționează ca inhibitori în prezența oxigenului. Protecția este asigurată de formarea unor filme rezultate din reacția metal — inhibitor (fosfat, silicat, hidroxid insolubil etc.).

2. Principalii inhibitori pasivanți și utilizarea lor

a. *Cromați și bicromați*

Cromații și bicromații sînt substanțe puternic oxidante. Reacția care are loc în prezența bicromatului este:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E = 1{,}34V$$
$$3H_2O + Fe \rightarrow 6H^+ + 6e^+ + O.O_2\ ((ads.) \qquad E = -0{,}54V$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + Fe \rightarrow 2Cr^{3+} + 4H_2O + O.O_2(ads.) \qquad E = 0{,}79V$$

Studiul filmului format pe suprafață a arătat o coprecipitare a oxizilor Cr_2O_3 și Fe_2O_3.

Principalele domenii de utilizare sînt: pentru fier și oțeluri în medii acide și neutre, pentru aluminiu în acizi, apă și apă de mare, pentru cupru și aliaje de cupru în apă, apă de mare etc.

Un impediment al utilizării cromaților, ca și al tuturor pasivatorilor, este posibilitatea apariției coroziunii în pitting în cazul prezenței ionilor agresivi. Valoarea minimă a concentrației de inhibitor necesară pentru pasivarea întregii suprafețe este necontrolabilă, fiind dependentă de concentrația anionilor prezenți în soluție și de aerare. În afară de aceasta, utilizarea cromaților și bicromaților pe scară largă — dintre inhibitorii accesibili pentru combaterea coroziunii în circuitele de apă, aceștia sînt cei mai buni, o doză de 500—1000 p.p.m. reducînd viteza de coroziune cu peste 95% —, este impiedicată datorită toxicității substanțelor.

Pentru a reduce aceste dezavantaje ale folosirii cromaților și bicromaților în sistemele de apă, se indică combinarea acestora cu săruri de zinc și fosfați sau polifosfați. Aceste combinații prezintă un efect sinergetic.

Sărurile de zinc sînt adăugate pentru controlul coroziunii în pitting. H a t c h [2] a arătat că reducerea coroziunii în pitting este determinată de raportul concentrațiilor $Cr_2O_7^{2-}/Zn^{2+}$. Un alt amestec care a dat bune rezultate este Zn^{2+} + CrO_4^{2-} + compus organic [3].

Legault și Bettin [4], pentru inhibarea coroziunii oțelului AISI 1020 în procesul de desalinizare a apei, folosesc compozițiile:

50p.p.m. fosfat + 50p.p.m. cromat
inhibare 96,1%
50p.p.m. fosfat + 50p.p.m. bicromat
inhibare 97,5%
fosfat + bicromat raport 1/1
inhibare 94,2, 97,5, 98,8%
(conc. 35,50 și 500p.p.m.)

Aceste amestecuri reduc în mod considerabil coroziunea în pitting. Cel mai bun rezultat s-a obținut cu amestecul $PO_4^{3-} + CrO_4^{2-} + Zn^{2+} + J^-$ (inhibare 97,3% și scăderea coroziunii în pitting).

Derivații organici ai acidului cromic (esteri ai acidului cromic sau cromați (ai aminelor) se folosesc ca inhibitori de coroziune atmosferică (inhibitori volatili). Cromatul de ciclohexilamină prin compoziția sa — ionul CrO_4^{2-} și amina — asigură protecția pentru mai multe metale: fier, nichel, zinc etc [5].

b. *Azotiți*

Sînt utilizați pentru combaterea coroziunii în sistemele de apă de răcire pentru fier, aluminiu etc.

Protecția asigurată de azotiți este legată de conținutul mediului corosiv, fiind mai sensibili la anioni (SO_4^{2-},Cl^-), decît cromații [6].

Azotiții de diizopropilamină, de diizobutilamină etc. sînt indicați pentru combaterea coroziunii atmosferice [7]. O atenție deosebită este acordată amestecurilor care formează NH_4NO_2, bun inhibitor volatil, dar care este instabil. Amestecurile folosite sînt: $(NH_4)_2HPO_4 NaNO_2 + NaHCO_3$, $C_6H_5COONH_4 + NaNO_2$, $(CH_2)_6N_4 + NaNO_2$, $CO(NH_2)_2 + NaNO_2$ [8].

c. *Molibdați*

Sînt indicați ca principali înlocuitori ai cromaților, fiind netoxici (la fel ca wolframații). Este un inhibitor de coroziune bun pentru sisteme de răcire cu apă închise și deschise pentru fier, oțeluri, aluminiu, cupru, cadmiu (chiar în contact) [9]. Eficiența scade la creșterea concentrației ionilor Cl^-, nefiind influențată de SO_4^{2-} și HCO_3^- pentru concentrații înalte de molibdat.

d. *Silicați*

Este un inhibitor netoxic. Fierul se pasivează în prezența silicaților, prin apariția pe suprafață a unui film de SiO_2. Acest film apare numai după formarea unei cantități de produși de coroziune [10]. Este indicat pentru fier, aluminiu, oțel, alamă, cupru, zinc plumb etc. în sisteme de apă. Alegerea tipului de silicat se face în funcție de *p*H-ul apei.

Silicatul de litiu previne coroziunea intercristalină a oțelurilor austentice [11].

e. *Fosfați și polifosfați*

Fosfații și polifosfații sînt inhibitorii de coroziune cei mai utilizați pentru circuitele de apă. Sînt indicați pentru inhibarea coroziunii fierului, oțelurilor, aluminiului, cuprului etc.

Fosfații (bi- și trisodic) acționează atît asupra procesului catodic, prin scăderea vitezei de reducere a oxigenului, cît și asupra procesului anodic, prin formarea unui film de fosfat $FePO_4 . 2H_2O$ (inițial γ-Fe_2O_3). [12] În prezența sărurilor de calciu, devin inhibitori catodici. Conform reacției:

$$2HPO_4^{2-} + 2OH^-_2 + 3Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$$

se formează o sare greu solubilă, care se adsoarbe pe suprafața metalului, împiedicînd reducerea oxigenului. Această depunere constituie un impediment pentru ape dure.

Polifosfații de sodiu $(NaPO_3)_n$ acționează ca accelerători ai coroziunii fierului în absența oxigenului, datorită proprietăților complexante. În schimb, unii polifosfați (de zinc, fier, calciu) sînt buni inhibitori în absența oxigenului. Acest fapt se poate explica prin adsorbția unui compus coloidal pe zonele catodice. Polifosfații sînt, deci, inhibitori mai eficace în ape mai dure.

La adăugarea unor ioni polivalenți (Co, Ce, Zn etc.), apare un efect sinergetic [13].

Pentru mai mulți compuși anorganici cu fosfor s-a găsit următoarea ordine de inhibare a coroziunii fierului [14]:

hexametafosfat > tripolifosfat > ortofosfat > pirofosfat.

Utilizarea polifosfaților este limitată de doi factori [15]: (a) hidrolizează la temperaturi înalte și (b) nu inhibă la *p*H mult sub 7. Hatch și Ralston indică folosirea aminometilenfosfonaților

$$(HO)_2OP - CH_2\left[N - CH_2 - CH_2 - N - CH_2 - PO(OH)_2\right]_n - N - [CH_2PO(OH)_2]_2 \qquad n = 0 - 5$$

care nu au proprietăți inhibitoare comparabile cu ale polifosfaților, dar sînt mai rezistenți la hidroliză. Domeniul de utilizare este mai larg, putînd fi folosiți la *p*H-ul de 8,5 fără depunere de fosfat de calciu.

Ca inhibitori de coroziune pot fi folosiți și o serie de derivați organici ai acidului ortofosforic: esteri, [14], tiofosfat de dietil, dibutil, dioctil dihexil, selenofosfat de tributil etc. [16]. Acești compuși acționează de obicei prin adsorbție.

f. *Pertechnatați* TcO_4^-

Sînt inhibitori mai buni decît cromații, bicromații și azotiții. Mecanismul de acțiune este complet diferit de al inhibitorilor pasivanți. Singura explicație pentru caracterul puternic inhibant este schimbarea căderii de potențial în stratul dublu electric [17].

g. *Perperosmiați* OsO_4^-

Asigură o protecție bună a fierului în medii acide, deplasînd potențialul acestuia la potențialul redox al cuplului $Os(OH)_4/OsO_4^-$ pentru o concentrație mai mare de 10^{-2} mol/l [18].

h. *Azotați*

Se utilizează pentru inhibarea unor tipuri speciale de coroziune: coroziune în pitting și coroziune fisurantă sub tensiune. Azotatul de sodiu inhibă coroziunea fisurantă sub tensiune a oțelului Cr—Ni 18—8 în $MgCl_2$. De asemenea, inhibă coroziunea în pitting și coroziunea fisurantă a aliajelor Mg—Al în soluție 4%K_2CrO_4 + 4%NaCl [19, 20].

3. Principalii factori care influențează asupra acțiunii inhibitorilor pasivatori

a. *Viteza de curgere*

La inhibitorii de coroziune de tip pasivant, este de așteptat ca într-o curbă viteză de coroziune —

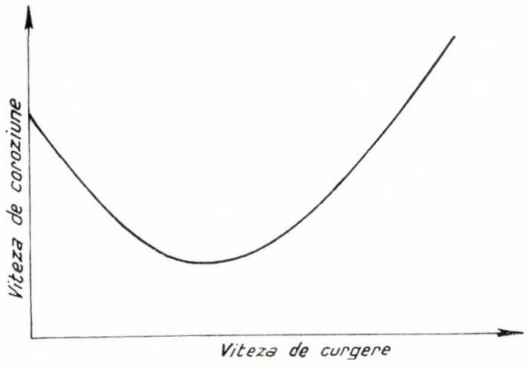


Fig. 3. Variația vitezei de coroziune cu viteza de curgere.

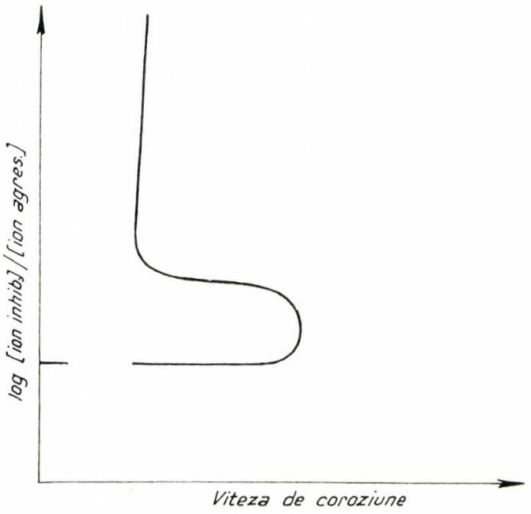


Fig. 4. Dependența vitezei de coroziune de raportul concentrațiilor inhibitorului și ionilor agresivi.

viteză de curgere să se obțină un minim identic ca în cazul coroziunii cu depolarizare de oxigen. Acest fapt rezultă din controlul difuziunii pentru reacția de reducere a agentului oxidant (fig. 3). Pentru viteze apreciabile de curgere, curentul de difuziune este mare față de curentul de reducere a agentului corosiv — oxigen sau ionul de hidrogen — și la potențialul de coroziune:

$$i_a = i_c \approx i_{\text{dif.}} \tag{5}$$

unde:

$$i_{\text{dif.}} = \frac{nFV_s}{A}\frac{dc}{dt} = nFkC_{ox} \tag{6}$$

Pentru pasivare este necesară o valoare a curentului critic egală cu:

$$i_{\text{crit.}} = nFkC_{\text{crit.}} \tag{7}$$

La inhibitorul $Fe_2(SO_4)_3$ folosit pentru inhibarea coroziunii unui oțel în soluție H_2SO_4 s-a găsit valoarea [21]:

$$k = \text{const.}\ V^{0,80} \tag{8}$$

de unde rezultă relația dintre concentrația critică și viteza de curgere:

$$C_{\text{crit.}} = \text{const.}\ V^{-0,80} \tag{9}$$

La viteze mai mari de curgere, curgerea lichidului determină distrugerea filmului protector.

b. *Influența compoziției soluției și a naturii metalului*

Acțiunea inhibitorilor de tip pasivator în circuitele de apă de răcire este determinată de *p*H, concentrația sărurilor, natura ionilor agresivi, concentrația oxigenului dizolvat, temperatură, transfer de căldură, viteză de curgere.

După cum s-a arătat, inhibitorii pasivatori sînt considerați periculoși, deoarece adăugarea lor în cantitate insuficientă duce la apariția coroziunii în pitting. Concentrația minimă necesară pentru pasivarea întregii suprafețe depinde, în special, de concentrația și tipul anionilor prezenți în mediu corosiv.

În prezența anionilor agresivi, potențialul staționar variază după relația [22]:

$$E = a - b\log c \tag{10}$$

Pentru fier, constanta b este —0,07V, în soluții SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-. Aceeași variație se obține pentru zinc și aluminiu. O parte dintre aceste metale prezintă o curbă tipică de pasivare. În prezența oxidanților se formează filme de oxid. Pentru altele — zinc —, filmul este format dintr-un amestec de oxid și compus format de metal cu agentul oxidant. Alte metale nu formează filme stabile în apă, în acest caz concentrația ionilor din soluție nu influențează asupra potențialului de coroziune (la plumb și cadmiu). În prezența unui oxidant, metalul reacționează direct cu acesta, formînd un film gros și vizibil, care are un caracter protector mai redus decît un film de pasivitate.

Majoritatea inhibitorilor pentru sistemele de ape de răcire sînt indicați pentru un domeniu de *p*H destul de restrîns (7—8). La *p*H-uri acide sau alcaline își pierd proprietățile sau apar efecte nedorite. De exemplu, fosfații și polifosfații pot forma cruste (fosfat de calciu insolubil) la *p*H-uri peste 8.

Legault, Mori și Leckie [23] au urmărit prin metoda galvanostatică (rezistență de polarizare) coroziune oțelului AISI 1008 în medii neutre (Cl^-, SO_4^{2-}), aerate și dezaerate, în prezența și absența cromaților și azotiților. Autorii au stabilit că viteza de coroziune, în cazul prezenței simultane a unui inhibitor și a unui ion agresiv, este dată de relația:

Viteza de coroziune:

$$A + B\frac{[\text{ion agresiv}]}{[\text{ion inhibitor}]^n} \tag{11}$$

Curbele $\log \frac{[\text{ion inhibitor}]}{[\text{ion agresiv}]}$ — viteză de coroziune sînt asemănătoare unei curbe de pasivare (fig. 4) și permit determinarea concentrației optime de inhibitor în funcție de concentrația și natura ionului agresiv. La concentrații mai mari decît cea optimă, viteza de coroziune devine neglijabilă și independentă de concentrație. Pentru sistemele studiate, viteza de coroziune este mai mare în sisteme aerate. La concentrații sub 100 p.p.m. CrO_4^{2-}, aerarea mărește viteza de coroziune, iar la concentrații mari nu are nici o influență.

Bibliografie

1. Uhlig, H. H. şi King, P. F. J. Electrochem. Soc. **106,** 1959, p. 3.
2. Hatch, G. B. Mat. Protection, **4,** (7), 1965, p. 52.
3. Beecher, J. şi Savinelli, E. A. Mat. Protection, **3,** nr. 2, 1964, p. 15
4. Legault, R. A. şi Bettin, W. J. Mat. Protection, **9,** nr. 9, 1970, p. 35.
5. Levin, S. Z., Gintzberg, S. A., Dinner, I. S. şi Kuchinsky, V. N., 2ème Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion, Compt, rendus, **II,** Ferrara, 1966, p. 763.
6. Conoby, J. F. Swain, T. M. Mat. Protection, **6,** nr. 4, 1967, p. 55.
7. Gambert, H. Corrosion et Anticorrosion, **11,** nr. 4, 1963, p. 125.
8. Nemcova, J., 2ème Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion, Compt, rendus, **II,** 1966, p. 791.
9. *** Mat. Protections, **11,** nr. 1, 1972, p. 45.
10. Schuldner, H. L. şi Sussman, S. Corrosion, **16,** 1960, p. 355 t.
11. Holzwort, M. L. şi Symonds, A. E. Corrosion, **25,** 1969, p. 287.
12. Pryor, M. J. şi Cohen, M. J. Electrochem, Soc. **100,** 1953, p. 203.
13. Bergman, J. I. şi Newman, T. R. Corrosion, **15,** nr. 2, 1959, p. 61.
14. Carter, D. A. şi Nathan, C. C. Mat. Protection, **8,** nr. 9, 1969, p. 61.
15. Hatch, G. B. şi Ralston, P. H. Mat. Protection, **11,** nr. 1, 1972, p. 39.
16. Szklarska, Z. Smialowska, B. Dus, Corrosion, **23,** 1967, p. 130.
17. Cartledge, G. H. J. Electrochem. Soc. **113,** 1966, p. 328.
18. de Zoubov, N. şi Pourbaix, M. Electrochim. Acta, **1,** 1959, p. 347.
19. Uhlig, H. H. şi Cook, E. W. J. Electrochem. Soc. **116,** 1969, p. 172.
20. Frankenthal, R. P. Corrosion, **Sci., 7,** 1957, p. 61.
21. Makrides, A. C., Stern, M. J. Electrochem. Soc., **107,** 1960, p. 877.
22. Brasher, D. M., Beynon, J. G., Mercer, A. D. şi Rhoades-Brown, J. E., 2ème Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion, Compt. rendus, **II,** Ferrara, 1966, p. 559.
23. Legault, R. A., Mori, S. şi Leckie, H. P. Corrosion, **27,** 1971.

✦ ✦ ✦

CRONICĂ

Zilele tehnicii Republicii Democrate Germane în Republica Socialistă Română

Între 4 şi 7 iunie a.c. s-au desfăşurat la Bucureşti „Zilele tehnicii R.D.G. în R.S.R." manifestare tehnico-ştiinţifică menită să contribuie la întărirea şi perfecţionarea relaţiilor de cooperare existente între R. D. Germană şi R. S. România.

Acţiunea s-a înscris în planul de activitate prevăzut în tratatul de prietenie, colaborare şi asistenţă mutuală, încheiat la 12 mai 1972 între aceste două ţări prietene. La deschidere au luat cuvîntul tov. Roman Moldovan, preşedintele Camerei de Comerţ a R. S. România, care a arătat că o manifestare asemănătoare va fi organizată şi în R. D. Germană cu participarea specialiştilor români, care vor prezenta realizările lor în diverse domenii ale tehnicii. Din partea R. D. Germană a luat cuvîntul tov. Rudolf Murgott, preşedintele Camerei de Comerţ Exterior, care a arătat că de la un an la an relaţiile economice dintre cele două state s-au dezvoltat în mod continuu, în deplină concordanţă cu programul complex de integrare economică socialistă a ţărilor membre ale CAER.

Ca urmare a consfătuirilor ce au avut loc la ministere, combinate, întreprinderi şi instituţii, au fost încheiate importante convenţii şi este prevăzut să se perfecteze o serie de contracte în cadrul industriei chimice referitoare la produsele carbon, siliconi şi catalizatori, precum şi la linii tehnologice pentru instalaţii chimice complete.

În cadrul relaţiilor de colaborare, ambele ţări vor coordona din ce în ce mai mult planificarea pe termen lung a principalelor sarcini în domeniul tehnico-ştiinţific.

„Zilele tehnicii R.D.G." s-au înscris în acest program, desfăşurîndu-şi activitatea într-un mod fructuos. Specialiştii noştri s-au interesat îndeaproape de modul de abordare a unor probleme de către specialiştii din R. D. Germană în vederea folosirii bogatei experienţe tehnico-ştiinţifice.

Lucrările desfăşurate au fost conduse de dipl. rer. pol. Klaus Friederich, director al Camerei de Comerţ Exterior a R.D.G. Din domeniul chimiei şi al materialelor plastice au fost susţinute, printre altele, următoarele conferinţe:

— „Posibilităţile industriei constructive, pentru realizarea de instalaţii chimice nepoluante" dr. Martin Quarg;

— „Producerea butadienei după procedeul Difex", dr. chim. Klaus Lundwitz;

— „Catalizatori pentru sinteza de amoniac şi pentru petrochimie", chim. dipl. Klaus — Dieter Lemke.

— „Ceară LE — ceară de polietilenă fabricată de VEB Leuna-Werke: Proprietăţile şi utilizările ei";

— „Răşina L_2 şi ceara LE 114: două produse ale Uzinei Leuna WEB pentru industria cernelurilor şi lacurilor Dieter Stürmer;

— „Rezultatele obţinute în prelucrarea mătăsii fine din poliamide pe maşini noi realizate în R. D. Germană" Jürgen Steinberg.

Primul Congres „Aplichem"

În cadrul facultăţii de inginerie a Universităţii tehnice Slovace din Bratislava a avut loc la 26 iunie 1973 deschiderea primului congres asupra promovării chimiei în ramurile de bază ale industriei, în transporturi şi construcţii civile „APLICHEM", cu participare internaţională. Aproape 500 experţi din 15 ţări au luat parte: Austria, Belgia, Bulgaria, R.D.G., R.F.G., Marea Britanie, Ungaria, Norvegia Polonia, România, Suedia, Elveţia şi R.S. Cehoslovacă. O caracteristică pozitivă a congresului APLICHEM este conţinutul său profesional. APLICHEM şi-a stabilit ca obiectiv să rezolve de asemenea serioasele probleme ale protecţiei mediului şi problemele utilizării deşeurilor chimice. Prof. ing. Julius Alexy, prorectorul Universităţii tehnice Slovace din Bratislava, a ţinut prima prelegere de specialitate asupra contribuţiei ştiinţei şi chimiei asupra dezvoltării diferitelor ramuri ale economiei naţionale.

● ● ●

Galina Mândru, Adriana Munteanu, F. Vasiliu, Elena Popescu,
Nicoleta Popescu-Pogrion

Încercări de rezistență la coroziune sub sarcină, pe oțeluri inoxidabile austenitice, în mediu apos controlat

Utilizarea oțelurilor inoxidabile austenitice în instalațiile nucleare (reactori, uzine de retratare a combustibilului iradiat) ridică probleme deosebite, legate de susceptibilitatea acestor oțeluri la fisurare corosivă.

Acest fenomen poate duce la grave avarii, care să pericliteze funcționarea întregului reactor.

Fisurarea corosivă poate să apară în cazul cînd metalul este supus simultan acțiunii unui mediu agresiv și unei solicitări mecanice statice.

Fenomenul este complex și, în condițiile instalațiilor nucleare, implică o multitudine de factori, dintre care se citează: efectele de iradiere asupra materialului și mediului corosiv, fluxul termic, impuritățile din material și distribuția lor, gradul de prelucrare la rece a materialului, depozite de produse de coroziune pe teacă, gradul de tensionare etc.

Fisurarea corosivă, numită uneori și coroziune sub sarcină (stress corrosion cracking, corrosion sous contrainte), se manifestă, în general, sub formă de fisură de tip inter sau transcristalin, orientarea fiind perpendiculară pe direcția solicitării maxime.

Numeroase aspecte privind coroziunea sub sarcină au fost semnalate în literatura de specialitate [1—11].

Tratarea problemelor atît de complexe impuse de coroziunea sub sarcină nu este, însă, unitară, uneori apărînd neconcordanțe între cercetările de laborator și rezultatele practice.

Astfel, s-a considerat mult timp că fisurarea intercristalină apare numai în cazul aliajelor austenitice care au fost sensibilizate prin precipitarea carburilor de crom la limita grăunților de austenită. Cu toate acestea, s-a constatat practic apariția unor fisuri intercristaline chiar și pe oțeluri nesensibilizate [3, 4].

Numeroasele exemple citate în literatură demonstrează dificultățile care există în interpretarea accidentelor apărute.

Cercetările efectuate în lucrarea de față au urmărit:

a. Studiul influenței tratamentului termic de sensibilizare și al compoziției oțelurilor asupra comportării la coroziunea sub sarcină.

b. Studiul structural al stratului de oxid format pe probele supuse coroziunii sub tensiune.

Experimentările au fost efectuate pe o serie de oțeluri inoxidabile Fe-Cr-Ni, care prezintă interes practic ca materiale structurale pentru reactorii de putere.

TEHNICA EXPERIMENTALĂ

Experimentările au fost efectuate într-o autoclavă din oțel inoxidabil cu o capacitate de 3 l, cu funcționare în regim static.

Condițiile de lucru: Temperatura = 300°C; presiunea = 100 atm. S-a utilizat apă demineralizată cu conductivitatea inițială de 0,5—1 μs. cm^{-1}; pH = = 7—7,6; conținut de oxigen de 7—8 mg/l. Durata de testare a fost de 6 080 ore.

Pentru toate oțelurile studiate s-au confecționat eprubete de formă dreptunghiulară cu dimensiunile de $50 \times 10 \times 1$ mm.

În tabela 1 se prezintă compoziția chimică a oțelurilor studiate.

Tabela 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELURILOR STUDIATE

Oțel / Element % gr.	CCNM-V 878	CCNM-V1036	1X18H10T
C	0,018	0,045	0,1
Cr	18,55	18,10	17,92
Ni	10,10	10,00	9,72
Mn	1,52	1,49	0,9
Si	0,48	0,43	0,87
P	0,014	0,013	0,027
S	0,011	0,13	0,07
Ti	—	—	0,58
Fe	rest	rest	rest

Probele au fost degresate în benzen la fierbere și decapate într-o soluție nitrofluorhidrică.

Tratamentul termic de sensibilizare a fost efectuat la 700°C, timp de două ore, în atmosferă de argon.

După tratamentul termic a urmat o nouă decapare într-o soluție nitrofluorhidrică și o pasivizare în soluție de acid azotic.

Tensionarea probelor s-a efectuat prin flexiune pe suporți speciali din oțel inoxidabil, pînă la o deformație permanentă de ordinul a 0,5%.

Rezultatele obținute

Evaluarea coroziunii probelor s-a făcut prin măsurători de variație a rezistivității electrice și prin studii de microscopie.

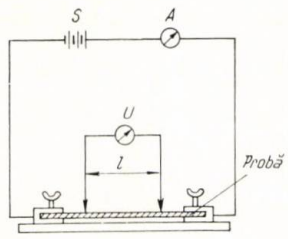


Fig. 1. Schema montajului pentru măsurara rezistenţei electrice.

1. Determinări de variaţie a rezistivităţii

Atacul inter- sau transcristalin micşorează secţiunea efectivă a probei pentru curentul electric, ceea ce determină o creştere a rezistenţei electrice.

Pentru măsurătorile de rezistenţă electrică s-a folosit montajul a cărui schemă de principiu este redată în figura 1, tensiunea fiind măsurată la o masă de compensare tip KMT-1, cu o precizie de 3.10^{-4} mV.

În tabela 2 se prezintă valorile variaţiei relative a rezistivităţii pentru probele testate.

Tabela 2

VARIAŢIA REZISTIVITĂŢII PROBELOR SUPUSE COROZIUNII SUB SARCINĂ

Oţel	Variaţia relativă a rezistivităţii %	Observaţii
CCNM-V 878	3,4	nesensibilizat
	4,6	sensibilizat
CCNM-V 1036	4,7	nesensibilizat
	12,85	sensibilizat
1X18H10T	~ 0	nesensibilizat
	2,4	sensibilizat

Se observă că probele în stare sensibilizată prezintă o variaţie a rezistivităţii mai mare decît probele hipercălite. Rezultă, deci, o coroziune localizată, accelerată în cazul probelor sensibilizate, determinată de prezenţa precipitatelor de carburi la limita cristalelor de austenită.

Variaţia maximă a rezistivităţii este dată de oţelul CCNM—V1036, cu un conţinut de 0,045% carbon, ceea ce sugerează susceptibilitatea materialului la fisurare. Oţelul 1X18H10T, deşi are un conţinut de 0,1%C, se comportă bine la coroziune intercristalină datorită stabilizării cu titan.

Oţelul tip CCNM—V878, cu un conţinut redus de carbon (0,018%), prezintă o variaţie redusă a rezistivităţii, ceea ce denotă o rezistenţă bună la fisurare corosivă.

2. Studii metalografice

Studiul metalografic a urmărit evidenţierea eventualelor fisuri apărute pe probele supuse coroziunii sub sarcină.

Pentru a facilita observarea fisurilor, s-a făcut proba clasică de îndoire la 90°C pentru fiecare tip de oţel. Apoi, probele au fost înglobate în răşină, şlefuite în secţiune longitudinală şi examinate la microscop în stare neatacată şi atacată.

S-a observat pentru cele trei mărci de oţeluri studiate un atac corosiv diferenţiat, în funcţie de tratamentul termic şi de compoziţia chimică.

Astfel, oţelul V-878 nu a relevat fisuri atît în stare hipercălită, cît şi sensibilizată (fig. 2 şi 3).

În cazul oţelului V1036, numai probele nesensibilizate nu prezintă amorse de fisuri (fig. 4). În schimb, pe probele sensibilizate 2 ore la 700°C se observă fisuri, care, prin atac, se dovedesc a fi de natură intercristalină (fig. 5). Fenomenul apare mai evident în cazul probei îndoite la 90°C, unde se observă penetrarea fisurilor în profunzimea materialului (fig. 6 şi 7).

Oţelul 1X18H10T se dovedeşte a fi rezistent la coroziune sub sarcină în condiţiile studiate, remarcîndu-se printr-o structură uniformă, cu cristale fine (fig. 8,9). Deşi conţinutul de carbon este relativ ridicat (0,1%), datorită stabilizării cu titan, a fost împiedicată precipitarea carburilor de crom la limita cristalelor de austenită.

3. Studiul structural al filmului de oxid

Studiul prin microscopie electronică şi difracţie de electroni a permis caracterizarea structurală a suprafeţelor probelor tensionate supuse coroziunii şi identificarea cristalografică a unor produşi de coroziune formaţi în timpul coroziunii sub sarcină. Pentru

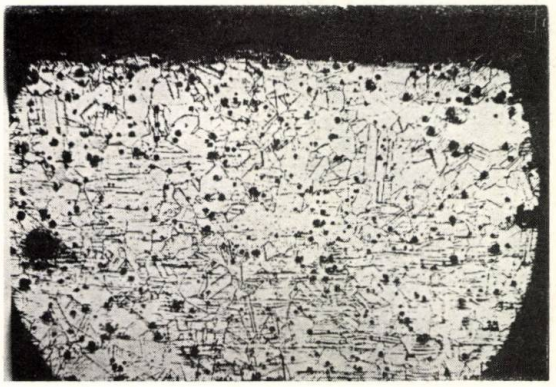


Fig. 2. Probă din oţel tip CCNM V 878 nesensibilizată; atac: apă regală (×150).

Fig. 3. Probă din oţel tip CCNM V 878 sensibilizată, atac apă regală (×480).

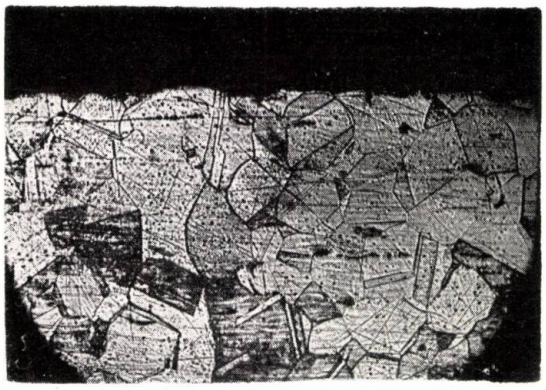


Fig. 4. Probă din oţel tip CCNM V 1036 nesensibilizată; atac: apă regală (×480).

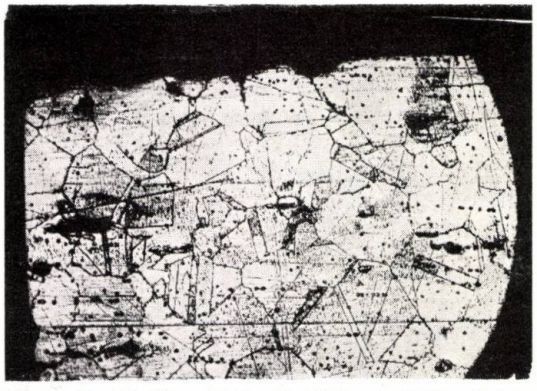


Fig. 5. Probă din oţel tip V 1036, sensibilizată 2 ore la 700°C, atac apă regală (×480).

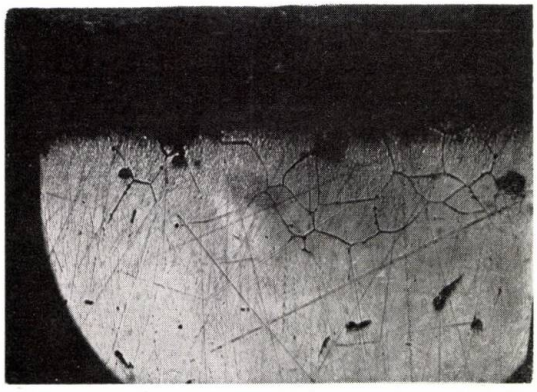


Fig. 6. Probă din oţel tip CCNM V 1036 sensibilizată, (îndoire la 90°C) (×480).

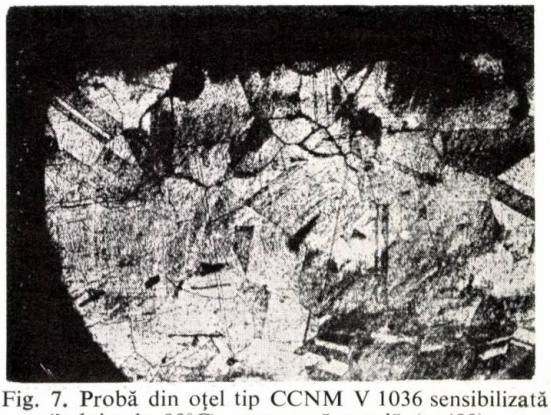


Fig. 7. Probă din oţel tip CCNM V 1036 sensibilizată (îndoire la 90°C), atac: apă regală (×480).

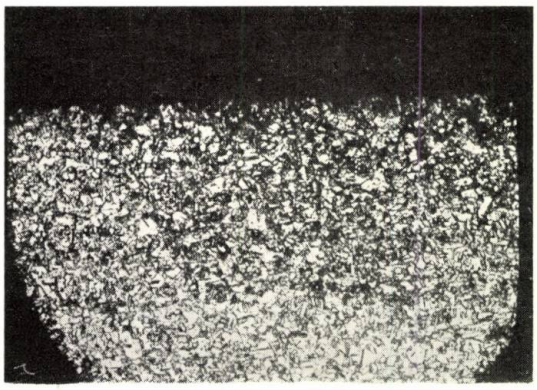


Fig. 8. Probă din oţel 1X18H10T sensibilizată, atac: apă regală (×640).

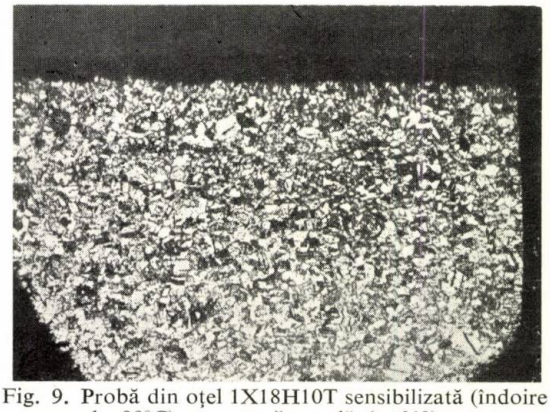


Fig. 9. Probă din oţel 1X18H10T sensibilizată (îndoire la 90°C) atac: apă regală (×640).

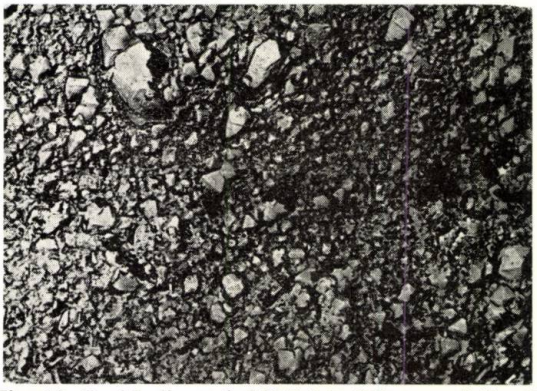


Fig. 10. Probă din oţel CCNM V 878 nesensibilizată (×5500).

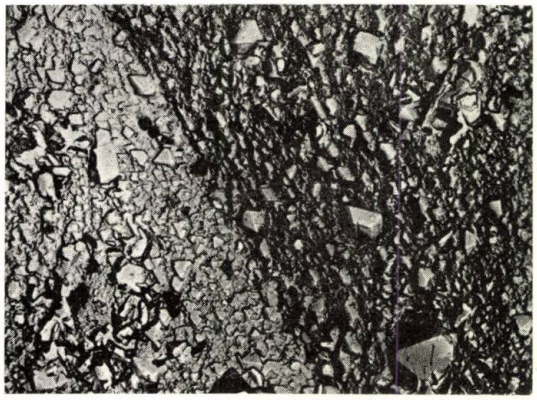


Fig. 11. Probă din oţel CCNM V 878 nesensibilizată (×5500).

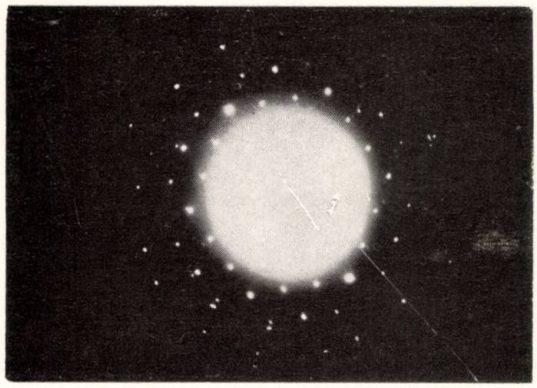


Fig. 12. Imagine de difracţie a filmulu de oxid pe o probă din oţel CCNM V 878 nesensibilizată.

Fig. 13. Probă din oţel CCNM V 878 sensibilizată (×5500).

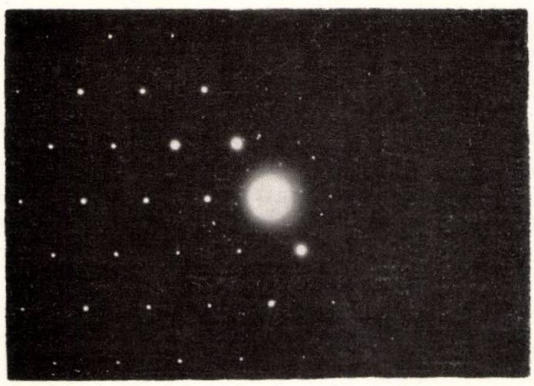


Fig. 14. Imagine de difracţie a filmului de oxid pe o probă din oţel CCNM V 878 sensibilizată.

Fig. 15. Probă din oţel CCNM V 1036 nesensibilizată (×5500).

Fig. 16. Probă din oţel CCNM V 1036 sensibilizată (×5500).

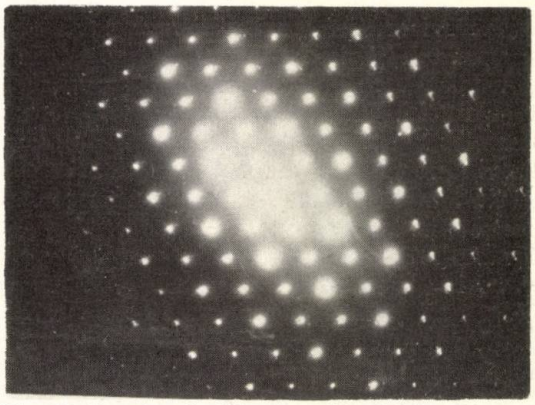


Fig. 17. Imagine de difracţie a filmului de oxid pe o probă din oţel CCNM V 1036 sensibilizată.

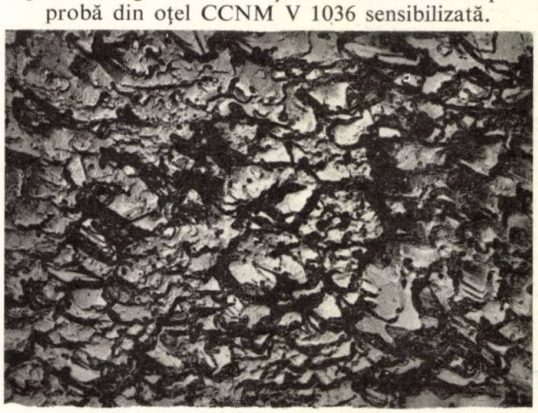


Fig. 18. Probă din oţel 1X18H10T sensibilizată (×11000)

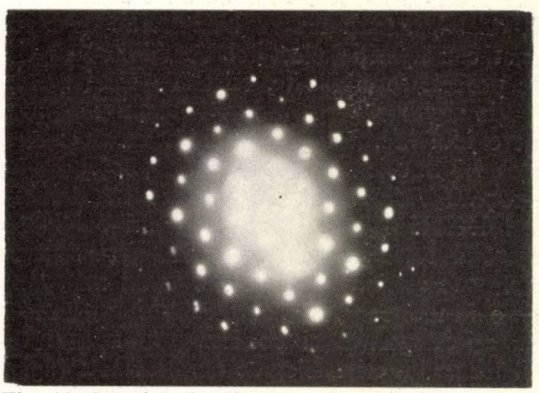


Fig. 19. Imagine de difracţie a filmului de oxid pe o probă din oţel 1X18H10T nesensibilizat.

Fig. 20. Probă din oţel 1X18H10T sensibilizat (×5500).

Fig. 21. Probă din oţel 1X18H10T sensibilizat (×5500).

a analiza microrelieful superficial al probelor, au fost preparate replici de carbon preumbrite cu crom, după tehnica uzuală în microscopia electronică pe bază de replici. Pentru studierea prin transmisie a fenomenelor superficiale de oxid, s-a folosit o tehnică de desprindere chimică (iod-metanol) [13]. Pe aceleaşi zone (din filmul de oxid) s-au efectuat microdifracţii de electroni pe arii selectate.

Oţelul V878. Structuri foarte omogene au fost puse în evidenţă pe probele din oţel V878 nesensibilizate (fig. 10, 11). Totuşi, în figura 11 este prezentată o direcţie de alunecare ce delimitează două zone conţinînd aspecte similare, cu o caracteristică comună: majoritatea cristalelor de oxid au una din feţe paralelă cu această direcţie de alunecare, aspect caracteristic coroziunii sub sarcină. Stratul de oxid format pe oţelul V878 nesensibilizat prezintă aspect monocristalin pe arii mari. În figura 12 a fost identificat oxidul $\gamma Fe_2O_3.H_2O$ (cu constanta de reţea 7,35), aparţinînd grupului K10 (structură spinelică).

În cazul probelor de oţel V878 sensibilizat, stratul de oxid este mai puţin aderent, astfel încît replicile extrag cantităţi mari de oxid, pe aceeaşi micrografie apărînd atît zone negre de oxid desprins, cît şi replica unor cristale aciculare de magnetită, rămase pe suprafaţa probei (fig. 13).

Identificarea cristalelor aciculare cu oxidul Fe_3O_4 (magnetită) se confirmă prin difracţie de electroni pe arie selectată (fig. 14).

— *Oţelul V1036.* Probele de oţel V1036 nesensibilizate prezintă aspecte similare cu cele ale oţelului V878, cristalele fiind însă aplatizate. Se constată şi în acest caz apariţia efectului de aliniere (fig. 15).

Pe probele sensibilizate, cristalele prezintă forme mai puţin regulate, iar filmul de oxid conţine preponderent oxidul hidratat γ $Fe_2O_3.H_2O$ cu o constantă de reţea 7,3 în orientare (001) (fig. 16, 17).

— *Oţelul 1X18H10T.* Pe probele nesensibilizate de oţel 1X18H 10T se observă lanţuri oxidice care formează o reţea ce acoperă proba (fig. 18). Spre deosebire de celelalte oţeluri, filmul nu mai conţine arii de oxid monocristalin, ceea ce face dificilă identificarea cristalografică şi confirmă, în acelaşi timp, granulaţia fină a cristalelor de oxid formate (fig. 19).

Probele sensibilizate conţin atît produse de coroziune fin granulate, cît şi cristale mari de oxid cu simetrie piramidală (fig. 20, 21).

Oxidul este slab aderent, iar replicile de extracţie indică faptul că este foarte gros (> 1000 Å).

Concluzii

S-au efectuat cercetări privind comportarea la coroziune sub sarcină în mediu apos controlat a unor oţeluri austenitice inoxidabile, de interes practic în tehnica nucleară.

S-a studiat influenţa conţinutului de carbon şi a tratamentului termic de sensibilizare asupra coroziunii sub sarcină şi s-a constatat că în cazul oţelurilor nestabilizate şi sensibilizate creşterea conţinutului de carbon măreşte susceptibilitatea la fisurare corosivă sub sarcină. Astfel, după o expunere de 6080 ore în apă demineralizată, oţelul V1036 cu 0,045% carbon, sensibilizat, a prezentat amorse de fisuri, în timp ce oţelul V 878 cu 0,018% C nu a fisurat. Fisurile observate în oţelul V 1036 sînt de tip intercristalin.

Oţelul 1X18H10T, cu conţinut de carbon de 0,1%, nu a relevat fisuri, datorită stabilizării cu titan.

Tratamentul termic de sensibilizare măreşte susceptibilitatea la fisurarea corosivă sub sarcină. Au fost efectuate studii de structură asupra filmelor de oxid, evidenţiindu-se aspecte caracteristice coroziunii sub sarcină a oţelurilor inoxidabile în mediu apos.

În stratul oxidic s-au identificat produşi de forma: $\gamma Fe_2O_3.H_2O$ şi Fe_3O_4.

Bibliografie

1. Staehle, R. W., Modern concepts on stress corrosion cracking, IV-th. Intern. Congr. on Metallic Corrosion, 7–14 sept. 1969, Amsterdam, Holland.
2. Coriou, H. Darras, R., Grall, L. The fourth International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, A/Conf. 49, p. 576, 1971 Geneva.
3. Coriou, H. Les problèmes de la corrosion sous contrainte dans les installations nucleaire, Conf. Toulouse, oct. 1969.
4. Coriou, H., Grall, L., Pelras, M. şi Willermoz, H. Corrosion sous contrainte d'austenites chrome – nickel – fer dans les milieux alcalins a haute température", 8-ème colloque de metallurgie, CEN-Saclay, 1969.
5. Pashos, T. I. GEAP-4915, July 1965.
6. Coriou, H., Grall, L., Mahieu, A. Corrosion, **22**, nr. 10, 1966.
7. Auld, J. R. Effect of heat treatment and welding on corrosion resistance of Austenitic Stainless Steels, 2-nd Int. Congr. on Metallic Corrosion, New York, 1963.
8. Goro, Ito, Tadeo Ishihara, J. Japan Inst. Metals, **34**, nr. 1, 1970.
9. Tedmon, C. S. şi Vermilyea, D. A., Some metallurgical factors influencing intergranular corrosion of stainless steels, Corrosion research conference, **1**, 1969.
10. Romanov, V. V. Korrozionnoe rastreskivanie metallov Maşghiz, Moscova, 1960.
11. Clerbois, L. şi Massart, J., 10ème Rèunion de CITCE, Amsterdam, 1958.
12. Francis, I. M. şi Whitlow, W. H. J. Nucl. Mat. **20**, nr. 1, 1966.

Gr. Popa, V. Dumitrescu, N. Dumitrescu şi B. Gaivoronschi

Studiul spectrofotometric al reacţiei molibdenului (VI) cu 4-galloilpirogalol

Ionii MoO_4^{2-} în mediu acid şi slab acid au posibilitatea să interacţioneze cu polifenolii care conţin două grupe oxidril în poziţii învecinate, dînd compuşi complecşi, coloraţi de la galben intens pînă la orange-brun.

Se cunosc în literatura de specialitate diverşi reactivi organici din clasa polifenolilor [1-4] folosiţi la determinarea spectrofotometrică a molibdenului hexavalent. Aceşti reactivi polifenolici se oxidează în mediu bazic, şi de aceea se lucrează în mediu acid la o valoare a *p*H-lui bine determinată. De obicei, pentru împiedicarea oxidării se utilizează soluţii de reactivi proaspăt preparate, la care se adaugă $K_2S_2O_5$ sau Na_2SO_3.

În lucrarea de faţă se studiază reacţia Mo (VI) cu 2,3,4—3′,4′,5′ — hexahidroxibenzofenonă, reactiv cunoscut şi sub denumirea de 4-galloilpirogalol.

1. Reactivii utilizaţi

a. *Molibdat de amoniu p. a. „Reactivul"*. Soluţia de lucru s-a preparat prin dizolvarea în apă a unei cantităţi cunoscute de molibdat de amoniu. Titrul soluţiei s-a determinat gravimetric cu 8-hidroxichinolină.

b. *4-galloilpirogalol*. Reactivul s-a preparat dintr-o parte acid galic, o parte pirogalol p.a. „B.D.H.-Analar" şi trei părţi $ZnCl_2$ p.a. „Merck", încălzite la 120°C timp de o oră. Reactivul format este purificat prin recristalizări repetate din apă în prezenţă de cărbune animal. Reactivul este solubil în alcool etilic. În determinări s-a utilizat o soluţie de reactiv 0,2 şi 0,4%.

c. *Soluţii-tampon după Britton-Robinson*, preparate prin amestecarea unor cantităţi diferite dintr-o soluţie 0,04M acid acetic, 0,04M acid fosforic şi 0,04M acid boric, cu o soluţie de hidroxid de sodiu 0,2M.

d. *Soluţie 2% de metabisulfit de potasiu p.a. „Reactivul"*.

2. Aparatură

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Beckman DB şi la un spectrofotometru VSU-2G Carl Zeiss Jena, iar *p*H-ul s-a măsurat la un *p*H-metru MV-11S Clamann & Grahnert

Partea experimentală

— Spectrele de absorbţie

În figura 1 sînt reprezentate spectrele de absorbţie ale compusului complex Mo (VI) — reactiv la valorile de *p*H ale soluţiei-tampon 4,65; 5,68; 6,04, pentru soluţii ce conţin aceeaşi cantitate de molibden (4 μg Mo (VI)/cm³). Aceste soluţii se obţin pipetînd în baloane de 25 cm³ 1 cm³ molibdat de amoniu cu un conţinut de 100 μg Mo (VI)/cm³, 2 cm³ soluţie 2% metabisulfit de potasiu, 5 cm³ soluţie-tampon şi 2 cm³ reactiv 0,2% în alcool. Înregistrarea spectrelor se face faţă de soluţii-martor fără molibden, preparate în acelaşi mod.

Din figura 1 se observă că compusul complex are o absorbţie maximă la lungimea de undă de ≃ 390 nm, lungime de undă la care reactivul absoarbe foarte mult, după cum se vede în figura 2, unde se dau spectrele de absorbţie ale soluţiilor-martor faţă de apă.

Pentru efectuarea unor determinări cantitative s-a lucrat la lungimea de undă de 420 nm, unde reactivul absoarbe foarte puţin.

Compusul complex are o extincţie constantă mai mult de două ore, interval suficient de mare pentru efectuarea unor determinări cantitative.

Efectul pH-lui

În figura 3 sînt reprezentate valorile extincţiilor pentru aceeaşi cantitate de molibden (4 μgMo (VI)/cm³), la diferite valori ale *p*H-lui, la lungimea de undă de 460 nm.

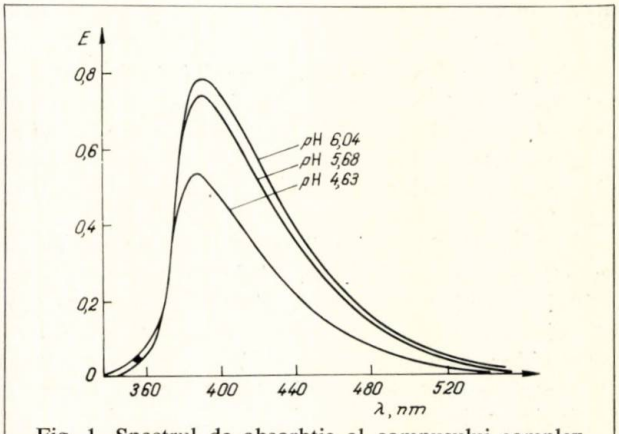


Fig. 1. Spectrul de absorbţie al compusului complex al Mo (VI); c = 4 μg Mo (VI)/cm³.

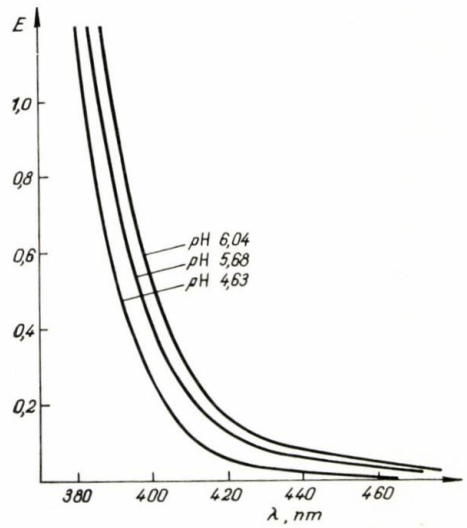


Fig. 2. Spectrul de absorbţie al soluţiilor-martor faţă de apă, la diferite valori de *p*H.

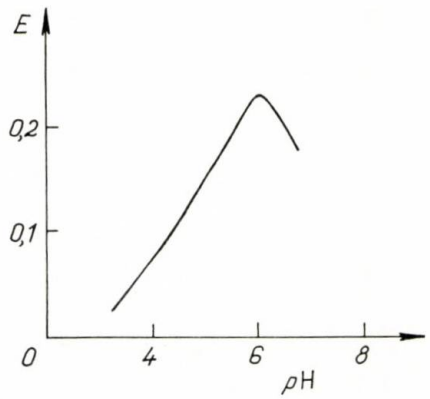


Fig. 3. Variaţia extincţiei în funcţie de *p*H.

Din această figură, se observă că la aciditǎţi mai mari, extincţia are valori mai mici, iar la un *p*H mai mic de 3,0 extincţia are valoarea zero, deci compusul complex al Mo(VI) cu reactivul 4-galloilpirogalol nu se formează. Aceasta se explică prin regresarea disocierii ionilor de hidrogen de la grupele oxidril, în mediu acid.

Extincţia creşte cu creşterea *p*H-lui şi atinge valoarea maximă la o valoare a *p*H-lui soluţiei-tampon de 6,04, ca apoi să scadă la un *p*H mai mare. *p*H-ul corespunzător soluţiei care conţine compusul complex pentru o valoare a *p*H-lui soluţiei-tampon 6,04 este 5,42.

În determinări s-a utilizat o soluţie-tampon cu această valoare de *p*H. În tabela 1 se dau valorile *p*H-lui soluţiilor-tampon şi valorile corespunzătoare *p*H-lui după citirea extincţiilor. Modul de preparare a soluţiilor este acelaşi ca cel descris anterior.

Metabisulfitul de potasiu s-a adăugat pentru a împiedica oxidarea reactivului.

În determinări s-au utilizat soluţii de reactiv şi metabisulfit de potasiu proaspăt preparate.

Tabela 1

*p*H-ul soluţiei-tampon	*p*H-ul soluţiei	E_1^{460}
3,8	3,75	0,065
4,39	4,35	1,10
4,63	4,43	0,115
5,00	4,75	0,160
5,4	5,00	0,18
5,68	5,20	0,205
6,04	5,42	0,23
6,35	6,15	0,20

Tabela 2

μg Mo (VI)/cm³	$E_{0,5cm^3}^{420}$
1	0,069
2	0,145
4	0,305
8	0,604
12	0,905
16	1,190
20	1,470

Studiul variaţiei extincţiei în funcţie de concentraţia în molibden

Lucrînd în condiţiile fixate: lungimea de undă de 420 nm, soluţie-tampon de *p*H 6,04,3 cm³ reactiv 0,4% în alcool şi 2cm³ $K_2S_2O_5$ 2%, s-a constatat că extincţia variază direct proporţional cu concentraţia în molibden pentru cantităţi cuprinse între 1 şi 20 μg Mo(VI)/cm³.

Pentru a asigura un exces de reactiv s-a lucrat cu o concentraţie de 0,4%.

În tabela 2 se dau valorile extincţiilor pentru diferite concentraţii de Mo(VI), obţinute la lungimea de undă de 420 nm şi cuve de 0,5 cm³.

Valoarea coeficientului molar de extincţie la această lungime de undă este de aproximativ 14384.

Reacţia poate fi utilizată pentru determinarea Mo(VI) în domeniul dat.

Studiul compoziţiei şi stabilităţii complexului format

Compoziţia complexului format a fost studiată spectrofotometric folosind metoda seriilor izomolare a lui J o b [5].

Valorile extincţiilor au fost citite la lungimea de undă de 500 nm. Aşa cum se observă din figura 2, la această lungime de undă reactivul nu absoarbe, spre deosebire de compusul complex.

Rezultatele măsurătorilor pentru soluţii izomolare de Mo(VI) şi reactiv de concentraţii 4.10^{-4}, 6.10^{-4}, şi 8.10^{-4} sînt reprezentate în figura 4. Din această figură se observă că raportul de combinare Mo: reactiv este 1:2.

Pentru determinarea constantei de instabilitate s-a folosit relaţia lui Job pentru soluţii neizomolare, relaţie care pentru raportul de combinare 1/2 este:

$$K = \frac{\rho c^2 [(\rho + 2) x_{max} - 2]^3}{(\rho - 1)(2 - 3 x_{max})}$$

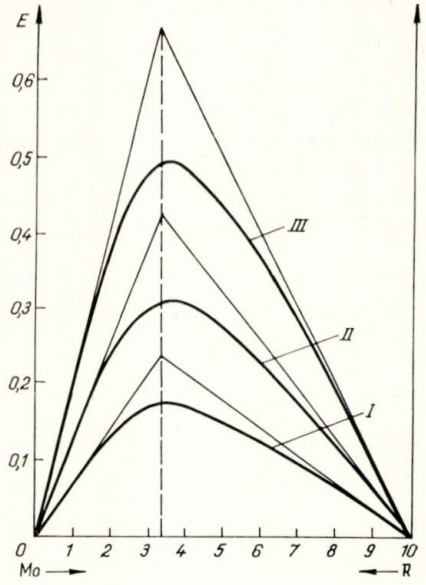
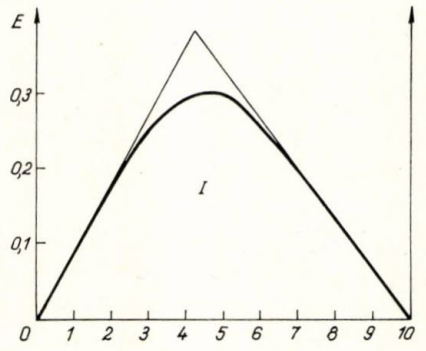


Fig. 4. Metoda seriilor izomolare:
1 — $c = 4.\ 10^{-4}\ M$; **2** — $c = 6.\ 10^{-4}\ M$; *3* — $c = 8.\ 10^{-4}\ M$.



Fgi. 5 *a*.

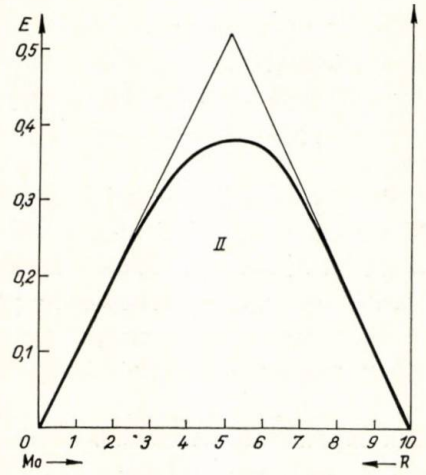


Fig. 5 *b*.

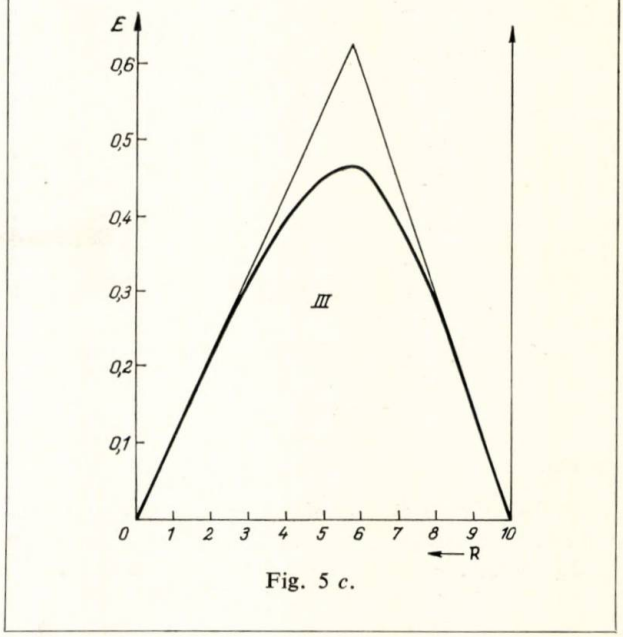


Fig. 5 *c*.

în care:

ρ este raportul dintre concentrația molară a liganduluí și a metalului;

c — concentrația molară a metalului;

x — volumul soluției de ligand pentru care absorbția este maximă

Pentru determinarea lui x_{max} s-a lucrat cu trei serii de soluții neizomolare, datele experimentale fiind reprezentate în figura 5.

În tabela 3 se dau valorile constantelor de instabilitate. Valoarea medie a constantei de instabilitate obținută pe baza celor trei determinări este de $2{,}42\ 10^{-8}$.

Interferența wolframului

Wolframul hexavalent interacționează cu 4-galloilpirogalolul, dînd un compus colorat în galben.

Spectrul de absorbție al acestui compus, pentru o concentrație de 4 μg W(VI)/cm³, este prezentat în figura 6.

Din această figură se observă că compusul nu absoarbe la lungimea de undă de 470 nm. La această lungime de undă molibdenul se poate determina în prezența wolframului în raport 1:4.

Tabela 3

c	ρ	x_{max}	*k*
$4\ 10^{-4}$ M	2	0,52	$2{,}42\ 10^{-8}$
$4\ 10^{-4}$ M	3	0,50	$3{,}00\ 10^{-8}$
$4\ 10^{-4}$ M	4	0,43	$1{,}85\ 10^{-8}$

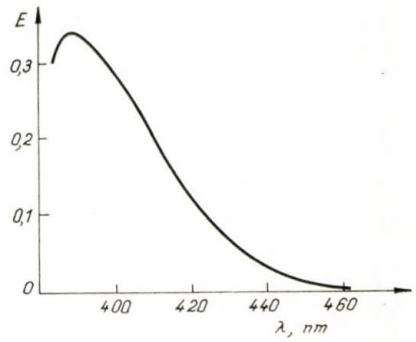


Fig. 6. Spectrul de absorbţie al compusului complex al W (VI) $c = 4$ μg W (VI)/cm³.

Concluzii

Metoda descrisă anterior permite determinarea molibdenului hexavalent între limitele de concentraţie 1—20 μg/cm³.

Determinarea se realizează în mediu apos, nefiind nevoie de extracţie.

Sensibilitatea metodei pentru molibden este bună, coeficientul molar de extincţie fiind de aproximativ 14384 la lungimea de undă de 420 nm.

Metoda permite determinarea molibdenului în prezenţa wolframului la un raport Mo (VI)/W(VI) de I/4, în prezenţa Ni(II) la un raport I/50, a Co(II) la un raport I/100, a Mn(II) la un raport I/50. Elementele acestea se întîlnesc frecvent în oţelurile ce conţin molibden.

Fierul interferă în analiză şi se separă prin metode obişnuite, în vederea determinării molibdenului.

Bibliografie

1. Busev, A. I., Chimia analitică a elementului molibden, 1962, p. 39—45.
2. Elwell, W. T. şi Wood, D. F. Chimia analitică a molibdenului şi wolframului, 1971, p. 99—100.
3. Haight, G. P. şi Paragamian, V. Analyt. Chem. **32**, 1960, p. 642.
4. Popa, Gr., Dumitrescu, V. şi Ciurea, I. C., Rev. de Chim. Anal., **1**, nr. 4, 1971, p. 215.
5. Job, P., Ann. Chim., **10**, 1928, p. 113.

▲ ▲ ▲

PRIMA SESIUNE DE COMUNICĂRI ICENERG
18—20 octombrie 1973

Ministerul Energiei Electrice — Institutul de cercetări electroenergetice şi pentru termoficare în colaborare cu Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor organizează, la Bucureşti, în luna octombrie, 1973, o sesiune de comunicări tehnico-ştiinţifice.

Prin organizarea sesiunii de comunicări se urmăreşte să se supună realizările institutului unei analize critice din partea beneficiarilor şi a colaboratorilor, să se facă cunoscute realizările într-o sferă mai cuprinzătoare şi să se supună discuţiilor lărgite unele direcţii de cercetare.

În cadrul sesiunii se vor prezenta circa 165 comunicări din domeniile: producerea, transportul, distribuţia şi utilizarea energiei electrice, sisteme şi reţele electrice, tehnica tensiunilor înalte, automatică, informatică şi electronică, centrale termoelectrice, termoficare, hidrotehnică industrială în centrale termoelectrice, chimie în energetică, centrale nuclearo-electrice, tehnologii şi materiale specifice în energetică, economie în energetică, psihologia muncii.

Lucrările sesiunii ICENERG se vor desfăşura pe specialităţi, în următoarele secţii:

Secţia E — Electroenergetică şi electrotehnică

Srcţia T — Termoenergetică şi termotehnică.

Secţia A — Automatică, informatică şi electronică.

Secţia TM — Tehnologii şi materiale în energetică. De asemenea, în cadrul sesiunii vor fi organizate mese rotunde cu următoarele teme:

— Creşterea siguranţei în funcţionare prin perfecţionarea metodelor de încercări.

— Creşterea randamentului centralelor electrice.

Informaţii suplimentare se pot obţine de la Serviciul Documentare al Institutului, Str. Doamnei nr. 14—16, tel. 15.08.90 int. 909.

C. Manoliu, Bălaşa Tomi, Antoaneta Dăescu şi Felicia Petruc

Încercări de dozare a conţinutului total de bioxid de siliciu, din soluţiile de silicat de sodiu prin spectrofotometrie de absorbţie atomică

O dată cu introducerea în practica spectrofotometriei de absorbţie atomică a flăcărilor de protoxid de azot-acetilenă, a devenit posibilă determinarea cu ajutorul acestei flăcări a unei serii întregi de elemente, ca: aluminiu, bor, titan, vanadiu, wolfram etc., printre care şi siliciu [1—6].

Practic, determinarea siliciului prin spectrofotometrie de absorbţie atomică este extrem de simplă şi necesită o durată incomparabil mai mică decît analiza gravimetrică.

Pentru trasarea curbelor de calibrare se indică utilizarea silicatului de sodiu cristalizat [1—3] şi, mai rar, a bioxidului de siliciu pur [6].

Folosirea silicatului de sodiu cristalizat este foarte comodă, putîndu-se prepara uşor soluţile necesare de concentraţia dorită. Prezintă, însă, neajunsul că nu are proprietăţile unei substanţe „titrimetrice", putînd cristaliza cu 5 sau 9 molecule de apă, pe care le poate pierde în timp; fapt pentru care conţinutul în bioxid de siliciu al acestor soluţii trebuie verificat gravimetric.

Se poate uşor deduce că determinarea conţinutului de bioxid de siliciu din soluţiile de silicat de sodiu se reduce la o diluare corespunzătoare a probei, la fotometrarea ei şi la calcularea conţinutului de SiO_2 dintr-o curbă de calibrare în prealabil trasată.

Partea experimentală

1. *Aparatura folosită*

— Spectrofotometru de absorbţie atomică SP-90A UNICAM, prevăzut cu sistem de lucru pentru protoxid de azot SP-94, înregistrator SP-22 şi compresor SP-93.

— Lampă cu catod scobit pentru siliciu-UNICAM.

— Arzător pentru absorbţie atomică, pentru amestecul gazos de protoxid de azot-acetilenă.

2. *Condiţii de înregistrare*

— lucrul în absorbţie atomică
— λ = 251,6 nm
— deschiderea fantei = 0,16 mm
— fără filtru
— înălţimea arzătorului = 1,2 cm
— sensibilitate — mare
— amplificare = 1
— debit de acetilenă = 4,8 l/min
— debit de protoxid de azot = 5,0 l/min
— curent lampă catodică Si = 15 mA

3. *Trasarea curbei de calibrare*

Pentru trasarea curbei de calibrare s-a folosit siliciu metalic spectral pur J.M. 424 (Johnson, Mathey et. CO., Limited London). Prepararea soluţiei de bază s-a făcut mojarînd fin circa 1 g siliciu metalic într-un mojar de agat. Din pulberea astfel obţinută se cîntăresc 0,2 g siliciu cu o precizie de $\pm$ 0,00005 g şi se suspendă într-un pahar de teflon (sau polietilenă), în 50 cm³ soluţie 20% de hidroxid de sodiu proaspăt preparată.

Se încălzeşte la fierbere uşoară, pînă ce tot siliciul a intrat în soluţie. Soluţia limpede obţinută, după răcire, se aduce într-un balon cotat de 1000 cm³, se completează la semn cu apă distilată. După omogenizare, soluţia se păstrează într-un flacon de polietilenă.

Din soluţia astfel obţinută (cu un conţinut de 0,2 mg Si/cm³) se prepară un set de 5—7 soluţii-etalon, introducîndu-se de la 1 la 10 cm³ soluţie-standard în baloane cotate de 50 cm³; se completează la semn cu apă distilată. Etaloanele se vor păstra tot în flacoane de polietilenă. În figura 1 se redă aspectul curbei de calibrare astfel obţinute pentru siliciu, iar în tabela 1 sînt redate datele experimentale obţinute şi ecuaţia curbei calculată prin metoda celor mai mici pătrate.

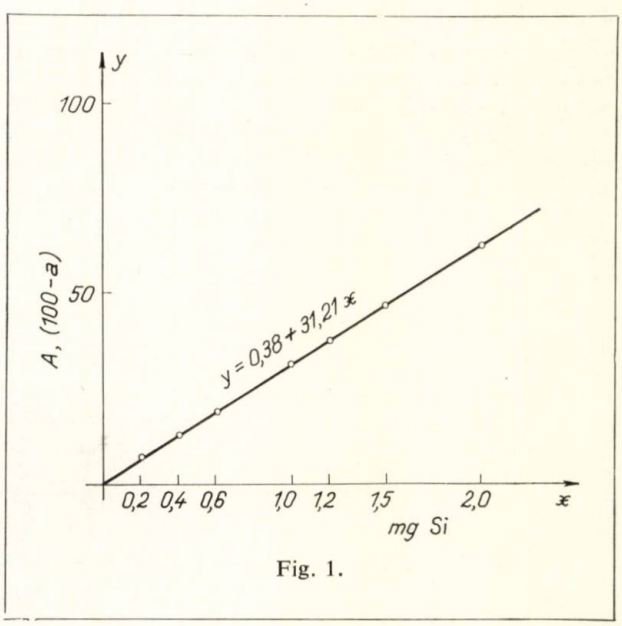


Fig. 1.

Tabela 1

CURBA DE CALIBRARE PENTRU SILICIU

Si mg	Diviziuni galvanometru (100—a)	Ecuația curbei
0,20	6,75	
0,40	12,50	
0,60	19,25	$mg\ Si = \frac{(100 - a) - 0,38}{31,21}$
1,00	31,50	
1,20	38,25	
1,50	47,00	$s = 0,28$
2,00	62,75	

4. *Determinarea conținutului de SiO_2 din silicatul de sodiu în soluție*

Cercetările s-au efectuat pe o soluție de silicat de sodiu de tipul SD, conform STAS 2902—67, cu un conținut minim de 27,7% SiO_2. Din analiza gravimetrică a acestei soluții de silicat de sodiu a rezultat un conținut în SiO_2 cuprins între 28,90 și 28,80 % gr SiO_2.

Pentru determinările prin absorbție atomică, s-a cîntărit 0,1—0,2 g probă și s-au făcut diluțiile corespunzătoare în apă, fotometrîndu-se în condițiile de lucru arătate la punctul 2. Rezultatele obținute au fost mult mai mici decît era de așteptat, ele situîndu-se în jurul cifrei de 22—23 % gr. SiO_2.

Acest lucru s-a explicat prin faptul că „soluția de silicat de sodiu" SD (STAS 2902—67) nu este o soluție de silicat de sodiu, fiind de fapt o soluție de gel de silice în amestec cu silicat de sodiu, lucru rezultat și din raportul SiO_2/Na_2O, în care rezultă un exces de SiO_2, încît comportarea în flacără a acestei soluții este diferită de aceea a silicatului de sodiu.

De aceea, pentru a se putea determina corect conținutul de SiO_2 din „soluțiile de silicat de sodiu" prin absorbție atomică, este necesar ca acestea să fie în prealabil tratate chimic, în scopul trecerii totale a silicei sub formă de silicat de sodiu.

S-a încercat un tratament direct cu un exces de hidroxid de sodiu, în acest scop proba cîntărită (0,1—0,2 g) a fost tratată la rece cu 0,2—0,3 g hidroxid de sodiu solid, după $^1/_2$ oră s-au făcut diluțiile corespunzătoare în apă distilată și s-a fotometrat. Rezultatele obținute au fost mai mari, 25—26 % gr SiO_2, ceea ce a arată că o parte din gelul de silice a trecut sub formă de silicat de sodiu, dar nu în totalitate.

Chiar la un adaos mai mare de hidroxid de sodiu, la un timp de contact de pînă la o oră și încălzind soluția, rezultatele obținute au fost mai mici.

Rezultate bune au fost obținute numai tratînd proba de silicat de sodiu cu un amestec fondant format din 2 p. carbonat de sodiu și 1 p. borax (0,1 g probă cu 1 g amestec fondant). Amestecul se topește repede la flacăra incoloră a unui bec Bunsen, timp de 15 min. După răcire, topitura se dizolvă în 100—150 cm^3 apă distilată și se trece cantitativ într-un balon cotat de 250 cm^3. Din soluția limpede astfel obținută se face o diluție de 2:10 sau 4:10, pentru a se încadra în domeniul curbei de calibrare. De astă dată, rezultatele obținute au fost similare celor obținute prin analiza gravimetrică. Toate rezultatele experimentărilor sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

REZULTATELE COMPARATIVE ÎNTRE DIVERSELE TIPURI DE DETERMINĂRI

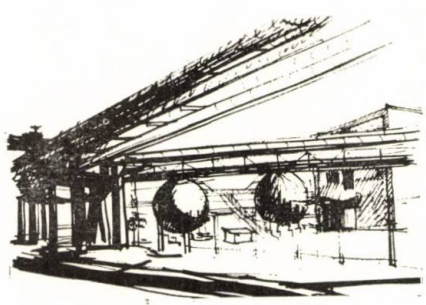
Gravimetric Si % gr.	Prin spectrofotometrie de absorbție atomică		
	direct pe soluții diluate	după pretratament cu Na OH	după topitură alcalină
28,80	22,90	26,00	28,30
28,90	23,11	26,22	28,24
	23,34	25,80	28,29
	22,70	26,11	28,40

Concluzii

Din datele experimentale obținute rezultă că, prin spectrofotometria de absorbție atomică, dozarea conținutului de SiO_2 din soluțiile de „silicat de sodiu" se poate face numai după pretratarea chimică a acestora prin topitură cu amestec fondant, pentru a trece întreaga cantitate de silice sub formă de silicat de sodiu.

Bibliografie

1. Ernest E. Angino și Gale K. Billings, Atomic absorption spectrometry in Geology, Elsevier Publishing Company New-York, 1967, p. 53.
2. Elwell, W. T. și Gidley, J. A. F., Atomic absorption spectrophotometry, Pergamon Press London, 1966, p. 119.
3. Price, W. J., Analytical Atomic Absorption Spectrometry, Heyden et. Son. Lt. D., London, 1972, p. 210.
4. Pinta, M., Spectrométrie d'absorption atomique, Masson et. C-ie. Editeurs, Paris, 1971, p. 315.
5. Govindaraju, K. și L'homel, N., Atomic Absorpton Newsletter, **11**, nr. 6, 1972, p. 115.
6. Parker, C. R., Water Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy Copyright 1972 by VARIAN TECHTRON PTY. LTD. Australia, p. 69.

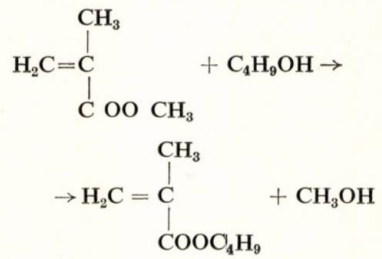


I. Suciu, Margareta Tomescu şi V. Părăuşanu

Analiza cromatografică în fază de vapori a produşilor ce rezultă în procesul de transesterificare a metacrilatului de metil cu alcool n-butilic

Monomerii din categoria acrilaţilor şi metacrilaţilor prezintă o importanţă economică deosebită, datorită proprietăţilor complexe pe care le conferă produşilor macromoleculari în a căror compoziţie se integrează prin diferite procese de copolimerizare.

Una dintre metodele folosite pentru fabricarea metacrilatului de butil constă în reacţia de transesterificare ce se produce în felul următor:



Studiul cinetic al procesului de transesterificare realizat într-un sistem catalitic eterogen [1] a pus problema determinării cantitative a produşilor prezenţi în sistem: metacrilat de metil, metacrilat de butil şi alcoolii butilic şi metilic.

Datorită asemănării structurale a reactanţilor şi a produşilor rezultaţi, analizele pe cale chimică ale celor patru componente principale ale sistemului prezintă dificultăţi foarte mari.

În literatura de specialitate sînt indicate unele metode pentru analiza cantitativă a componentelor unor sisteme similare [2,3,4] care au sugerat autorilor ideea de a analiza sistemul ce se formează în procesul de fabricare a metacrilatului de butil prin transesterificare, cu ajutorul analizei cromatografice în fază de vapori.

În procesul catalitic studiat s-au folosit ca materii prime metacrilatul de metil şi alcoolul *n* — butilic de fabricaţie indigenă. Purificarea lor s-a efectuat prin distilare, conform indicaţiilor din literatura de specialitate [5], pînă la puritatea de 97% pentru metacrilatul de metil şi de 98% pentru alcoolul *n* — butilic.

Analizele au fost efectuate pe un cromatograf Carlo Erba model GV echipat cu un detector de conductibilitate termică. Coloana a fost confecţionată din oţel inoxidabil — avînd 2 m lungime şi 4 mm diametrul interior — umplută cu 30% dinonilftalat depus pe celit de 85—100 mesh.

Coloana a fost încălzită între 100 şi 170°C cu o viteză de 5°C/min, în regim programat. Drept gaz purtător s-a folosit un curent de hidrogen cu debitul de 60 ml/min.

Mărimea probelor introduse în cromatograf a fost de 5 μl, iar timpul în care s-a realizat o analiză a fost de 20 min.

În figura 1 este prezentată cromatograma — stare de referinţă, efectuată pe un amestec de metacrilat de metil, metacrilat de butil, alcool butilic şi alcool metilic de concentraţii cunoscute.

În figura 2 este prezentată una dintre cromatogramele efectuate pe un amestec de reacţie. Se observă prezenţa picurilor caracteristice ale celor patru componente principale ale sistemului, fapt care permite calcularea concentraţiei fiecăreia dintre componente, cu o deosebită precizie.

În cromatograma din figura 2 apar încă şase picuri în plus, faţă de cele 4 înregistrate în cazul amestecului sintetic de metacrilaţi, dintre care picurile X_1, X_2 şi X_5 îşi păstrează valoarea sensibil constantă pe parcursul unei serii de determinări cinetice. Picurile X_1 şi X_2 au fost atribuite impurităţilor formate de izomerii alcoolului *n*-butilic, iar picul X_5, urmelor de

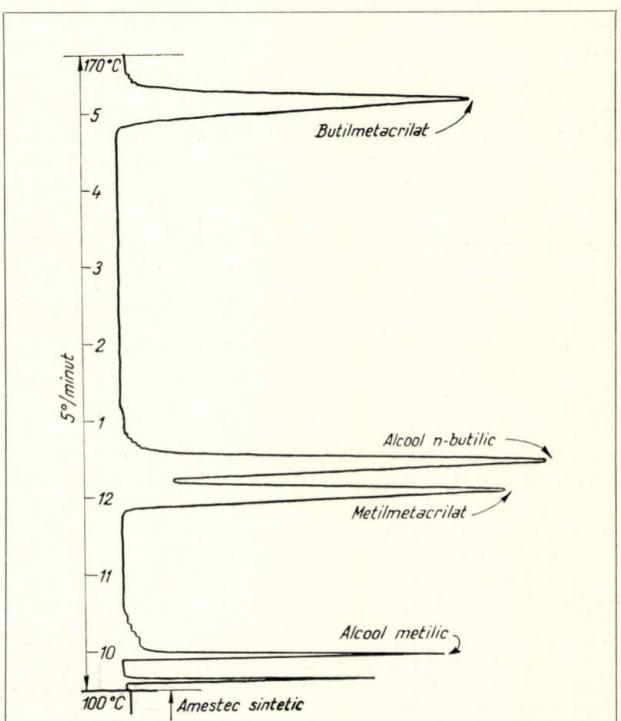


Fig. 1. Cromatograma unui amestec de metacrilat de metil, metacrilat de butil, alcool butilic şi alcool metilic de concentraţii cunoscute.

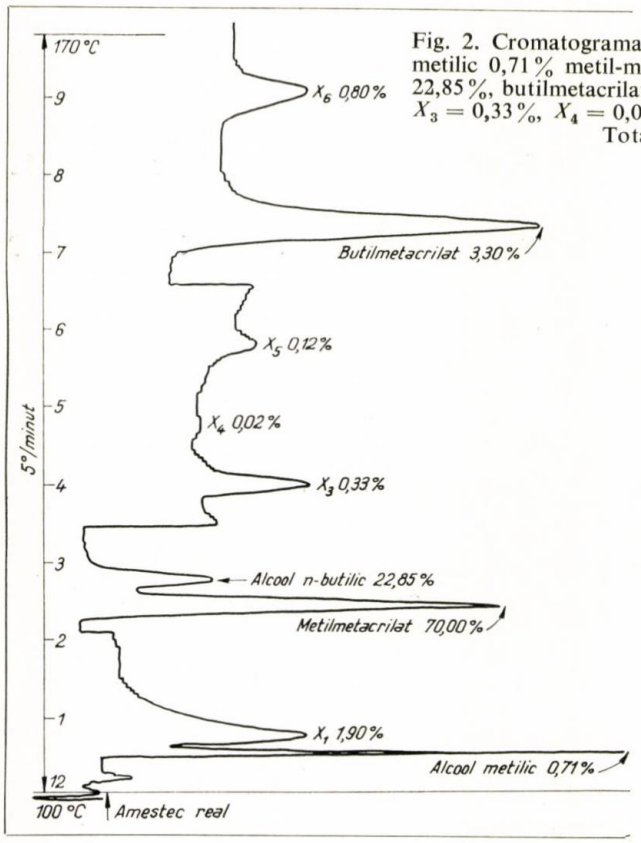


Fig. 2. Cromatograma unui amestec real: alcool metilic 0,71% metil-metacrilat 70%, alcool *n*-butilic 22,85%, butilmetacrilat 3,30%, $X_1 = 1{,}90\%$; $X_2 = 0$, $X_3 = 0{,}33\%$, $X_4 = 0{,}02\%$, $X_5 = 0{,}12\%$, $X_6 = 0{,}80\%$, Total = 100,06%.

hidrochinonă care a fost introdusă în sistem ca inhibitor de polimerizare.

Concentraţiile corespunzătoare picurilor X_3, X_4 şi X_6 se referă la produşii secundari de reacţie, deoarece diferă de la o probă la alta pe parcursul unei serii de determinări cinetice şi au fost atribuite unor produşi secundari de policondensare şi de polimerizare a monomerilor din sistem.

În concluzie, metoda de analiză cromatografică elaborată pentru analiza reactanţilor şi a produşilor rezultaţi în procesul de transesterificare a matacrilatului de metil cu alcool — *n*-butilic este rapidă şi precisă, calităţi care o recomandă pentru controlul procesului de transesterificare şi pentru determinarea calităţii produsului obţinut.

Bibliografie

1. Tomescu, M., Părăuşanu, V., Suciu, I. şi Georgescu, N Rev. Chim. 24 nr. 4, 1973. p. 253
2. Radell, E. A. şi Strutz, H. C., Anal. Chem. nr. 31, 1959, p. 1 890.
3. Strassburger, I. şi Braner, G. Anal. Chem. **52**, 1960, p. 454.
4. Jones, C. E. R. şi Reynolds, G. E., Rep. Progr. Appl. Chem. nr. 54, 1969, p. 518.
5. Rauch-Runtigam, H. şi Volker, Th., Aciyl- und Methaciylverbindungen, Springer, Verlag-Berlin, ed. 1967.

▲ ▲ ▲

BREVET NR. 54.494

Dosar nr. 59.891 C.I.B.: C — 07 c, 17/24
Data înregistrării: 6.050.1969 (52) Cl: 12.0,19/02
Data publicării: 20.08.1972 C.Z.U.: 661.718
Autori: Ing. Aurel Teodoru Titular: Uzina Chimică Borzeşti, Judeţul Bacău
Ing. Teodor Haş
Ing. Bernard Vaisbuch
Ing. Constantin Popa

Procedeu pentru obţinerea concomitentă a tricloretilenei şi percloretilenei

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea concomitentă a tricloretilenei şi a percloretilenei prin dehidroclorurarea tetracloretanului.

Procedeul conform invenţiei, realizează performanţe îmbunătăţite prin aceea că dehidroclorurarea teracloretilenului la tricloretilena şi percloretilenă, în fază de vapori şi în prezenţa unui catalizator format din cărbune activ impregnat cu 30% greutate clorură de bariu, se realizează folosind în compoziţia catalizatorului respectiv un cărbune activ de degazolinare cu caracteristici deosebite.

Procedeul prezintă avantajul că permite obţinerea concomitentă a tricloretilenei şi a percloretilenei din tetracloretan tehnic în proporţii presstabilite, într-o singură fază cu o productivitate ridicată într-un domeniu larg de temperatură.

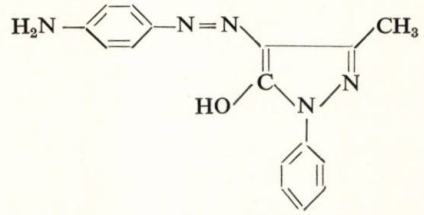
El se obţine dintr-un alcool sau un amestec de alcooli C_4 — C_8 dintr-un alcool sau un amestec (50 p. gr.) care se supune fosfosulfurizării cu pentasulfură de fosfor (31 părţi greutate), în prezenţă de gaz inert la temperaturi succesive cuprinse între 20 şi 95°C timp de 1—10 ore. După purificarea produsului de reacţie prin decantare sau filtrare, urmată de barbotare cu gaz inert timp de 30—60 min la temperatura de 60—70°C, acidul dialchilditiofosforic rezultat este diluat cu circa 15% ulei mineral parafinos şi 2% ulei de terbentină — Prin încălzire la temperatura de 80—90°C şi presiunea remanentă de 100—200 mmHg, se elimină apa, iar produsul este supus purificării prin filtrare sau tratare cu un solvent.

G. E. Baiulescu şi P. C. Mărcuţă

4(4-Aminofenilazo)-1-fenil-3-metil-pirazol-5-ona ca reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a SO_2 atmosferic

Cerinţele actuale ale studiilor referitoare la repartiţia unor poluanţi într-o zonă impun executarea de măsurători chimice continue şi rapide, care să permită o cît mai bună corelare cu parametrii meteorologici ce condiţionează distribuţia respectivilor poluanţi.

Ţinînd seamă că bioxidul de sulf, un poluant foarte răspîndit, poate fi considerat ca un trasor ce caracterizează şi distribuţia altor poluanţi gazoşi, că metodele actuale de analiză, cu specificitate şi sensibilitate mărite, ca metoda West şi Gaeke [1], nu furnizează un răspuns instantaneu, se propune în lucrarea de faţă utilizarea colorantului 4(4-aminofenilazo)-1-fenil-3-metil-pirazol-5-onă:



ca reactiv care, pe lîngă condiţiile de specificitate şi sensibilitate, îndeplineşte şi condiţia de reacţie instantanee.

Plecînd de la verificarea calitativă a ipotezei că acest colorant dă naştere, cu aldehida formică, unui reactiv care duce la formarea unui compus colorat în prezenţa bioxidului de sulf, s-a căutat ca, prin măsurători sistematice, să se stabilească condiţiile optime de formare şi de determinare spectrofotometrică a acestui compus.

Partea experimentală

Spectrele ligandului. Soluţiile pentru măsurătorile optice au fost preparate prin diluarea a 1 ml soluţie etanolică de 0,1% colorant, 5 ml etanol, 2,5 ml soluţie-tampon (1 molar KCl în HCl 1 molar) şi 1 ml aldehidă formică 40%, cu apă distilată pînă la 25 ml, în baloane cotate. Spectrele de absorbţie au fost înregistrate pe un spectrofotometru Beckman Model DB, folosind ca martor apa distilată (fig. 1 a).

Spectrele compusului. Măsurătorile optice ale spectrelor compusului s-au efectuat asupra unor soluţii ce conţineau 1 ml soluţie etanolică 0,1% de colorant, 5 ml etanol, 2,5 ml soluţie-tampon, 1 ml aldehidă formică 40%, 5 ml soluţie apoasă de sulfit de sodiu cu titrul 11,25 μg/ml şi apă distilată pînă la 25 ml, folosind ca martor atît apa (fig. 1 b), cît şi o probă fără sulfit de sodiu (fig. 1 c).

Din analiza spectrelor se vede că maximul de absorbţie al compusului se prezintă sub forma unei benzi între 470 şi 490 nm.

S-a ales ca lungime de undă optimă valoarea de 480 nm, care a fost folosită pe întregul parcurs al determinărilor ulterioare.

Studiul influenţei pH-ului. Acest studiu a fost făcut în soluţii netamponate, dar sub control instrumental al *p*H-ului. Diferitele valori de *p*H au fost obţinute prin adăugare de cantităţi variabile de HCl şi NaOH, menţinînd constanţi ceilalţi parametri (colorant, alcool, aldehidă, sulfit). Controlul *p*H-ului

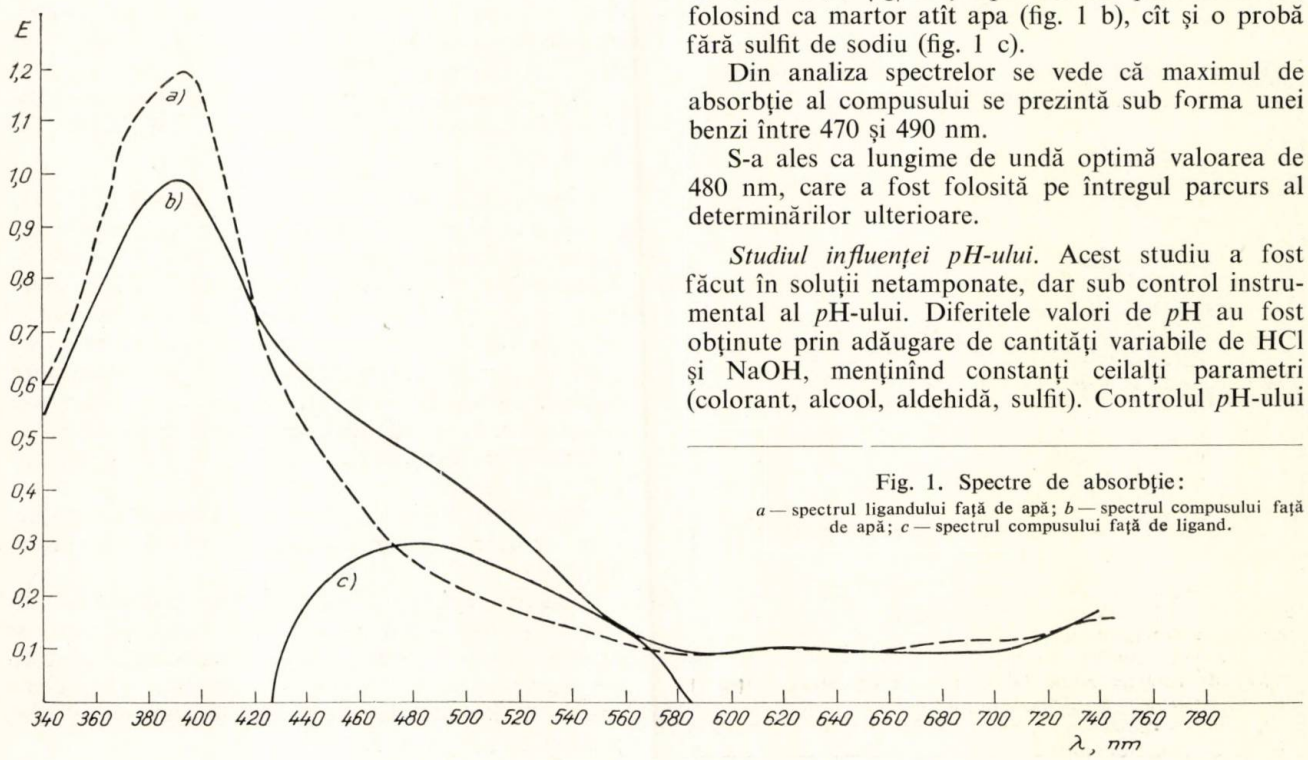


Fig. 1. Spectre de absorbţie:
a — spectrul ligandului faţă de apă; *b* — spectrul compusului faţă de apă; *c* — spectrul compusului faţă de ligand.

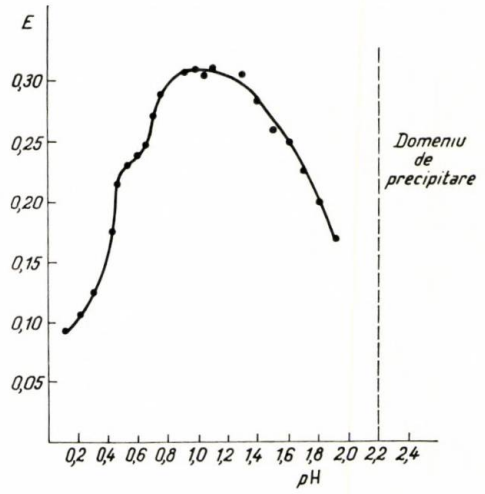


Fig. 2. Variaţia extincţiei în funcţie de *p*H.

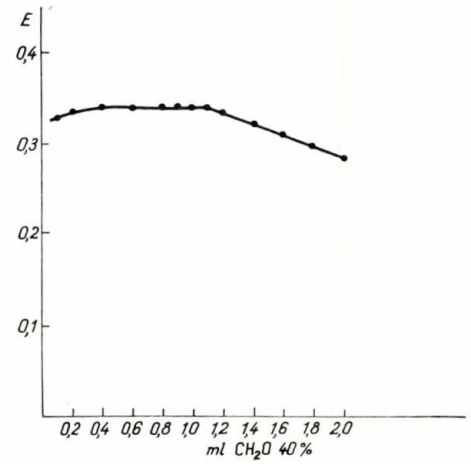


Fig. 3. Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţia de aldehidă formică.

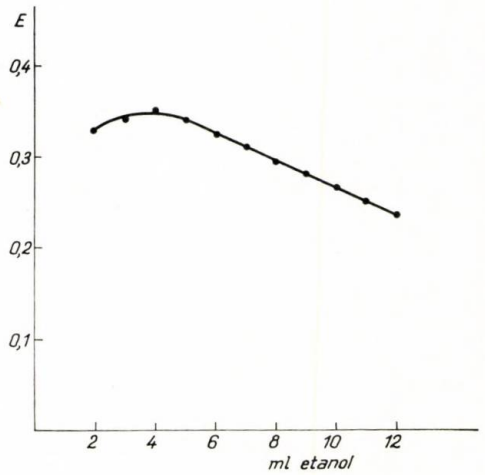


Fig. 4. Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţia de etanol.

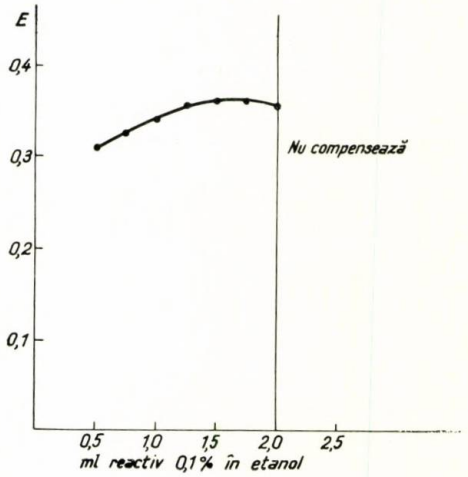


Fig. 5. Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţia de reactiv.

s-a făcut cu un *p*H-metru Electrofact 53 A, iar măsurătorile de absorbţie cu un spectrofotometru Spekol — Carl Zeiss Jena. Din alura curbei variaţiei absorbţiei în funcţie de *p*H (fig. 2) se vede că un maxim de absorbţie se obţine pe domeniul 0,9—1,3 unităţi de *p*H şi că începînd de la *p*H=2,2 apare o opalescenţă şi apoi precipitarea.

Date fiind acestea, pentru a putea menţine reacţia în condiţii optime de *p*H, s-a apelat la tampoanele KCl — HCl, după Clark şi Lubs.

Studiul influenţei concentraţiei de aldehidă formică

Studiul s-a făcut menţinînd constanţi parametrii reacţiei (colorant, etanol, tampon, sulfit) şi variind cantitatea de aldehidă formică.

Variaţia absorbţiei compusului în funcţie de concentraţia de CH_2O este prezentată în figura 3, din care reise că absorbţia maximă se obţine pentru cantităţi cuprinse între 0,4 şi 1,1 ml de aldehidă formică per proba de 25 ml.

S-a ales pentru determinările ulterioare ca optimă concentraţia de 0,6 ml CH_2O 40% per proba de 25 ml.

Studiul influenţei concentraţiei de etanol. Avînd în vedere observaţii calitative asupra comportării reactivului *4(4-aminofenilazo)-1-fenil-3-metil-pirazol-5-onă-aldehidă formică* cu bioxidul de sulf în mediu apos, cînd reacţia nu decurge în mod convenabil, s-a constatat că etanolul favorizează formarea compusului, şi s-a căutat stabilirea unei concentraţii optime. În figura 4 se prezintă variaţia absorbţiei compusului în funcţie de concentraţia de alcool etilic, în condiţiile menţinerii constante a celorlalţi parametri de reacţie.

Din figura 4 reiese că o absorbţie maximă se obţine prin adăugarea a cîte 4 ml etanol absolut la proba de 25 ml.

Studiul influenţei concentraţiei colorantului. În condiţiile menţinerii constante a parametrilor de reacţie optimizaţi anterior, s-a studiat variaţia absorbţiei compusului în funcţie de cantităţi diferite de colorant. Rezultatele determinărilor absorbţiei sînt prezentate în figura 5.

Din alura curbei se poate trage concluzia că valoarea optimă a concentrației colorantului este de 1,5 ml 0,1% per probă. Se menționează că începînd de la o concentrație de 2 ml colorant 0,1% nu mai este posibilă compensarea martorului.

Prepararea reactivului și verificarea legii Lambert — Bouguer — Beer. Pentru prepararea reactivului de lucru, în conformitate cu valorile parametrilor de reacție studiați anterior, se dizolvă 0,15 g colorant în 550 ml etanol, se adaugă pentru tamponare 250 ml soluție 1 m KCl în HCl 1 m, și 60 ml aldehidă formică 40%, aducînd cu apă distilată la 1000 ml. Din soluția astfel preparată se iau cîte 10 ml per probă la balon de 25 ml.

Ținînd seamă că metoda este propusă pentru determinarea bioxidului de sulf atmosferic și că în acest caz cea mai bună metodă de recoltare folosită în prezent este reținerea acestuia în soluții apoase de tetracloromercurat de sodiu [1], s-au făcut încercări referitoare la influența concentrației de tetracloromercurat de sodiu asupra mersului reacției fără a se constata efecte ale acesteia cel puțin în domeniul 0,01—0,1 molar.

Pentru verificarea legii Lambert — Bouguer — Beer, s-au pipetat în baloane de 25 ml cantități variabile dintr-o soluție de sulfit de sodiu, cu titrul în bioxid de sulf de 8,2 μg/ml, stabilit volumetric cu iodtiosulfat, stabilizată în tetracloromercuriat de sodiu 0,04 m, apoi s-au adăugat cîte 10 ml reactiv și s-a adus la semn cu apă distilată. Măsurătorile absorbției optice au fost făcute în cuve de 1 cm, la lungimea de undă de 480 nm.

Din figura 6-a se constată că variația absorbției în funcție de concentrația de SO_2 se menține liniară în domeniul cuprins între 0,15 și 3,85 μg/ml, cînd se folosește ca martor o probă fără sulfit, și că dreapta de calibrare trece prin origine.

Folosind ca martor apa, se pot face determinări între 0 și 2,75 μg/ml (fig. 6b). Absorbția înregistrată în acest caz pentru 1 μg/ml este de 0,650 unități de absorbanță/cm. În condiții similare, prin metoda West și Gaeke se obține o valoare de 0,746 unități de absorbanță/cm [2].

Coeficientul molar de absorbție la 480 nm a fost determinat ca fiind $0,91 \times 10^4$.

Raportul molar de combinare. Utilizînd soluții de concentrații $0,512 \times 10^{-4}$ m SO_2 și, respectiv, $2,048 \times \times 10^{-4}$ m colorant, s-a stabilit, prin metoda Yoe — Jones (fig. 7), că raportul de combinare SO_2: ligand este de 1:2.

Determinarea constantei de instabilitate a compusului. În scopul determinării constantei de instabilitate a compusului s-a utilizat metoda seriilor neizomolare a lui Job (fig. 8), folosind soluții de concentrație $0,39 \times 10^{-4}$ m SO_2 și soluții de concentrație $3,94 \times 0,39 \times 10^{-4}$ m ligand (fig. 8 a) și respectiv $6,56 \times \times 0,39 \times 10^{-4}$ m ligand (fig. 8 b).

Cu ajutorul celor două curbe s-a verificat din nou raportul molar de combinare ca fiind 1: 1,99 și, respectiv, 1: 2,02, și s-a determinat constanta de instabilitate ca fiind $1,7 \times 10^{-9}$ și, respectiv, $2,1 \times 10^{-9}$, deci o valoare medie de $1,9 \times 10^{-9}$.

Variația absorbției în timp. S-a constatat că dezvoltarea culorii are loc practic instantaneu. Variațiile

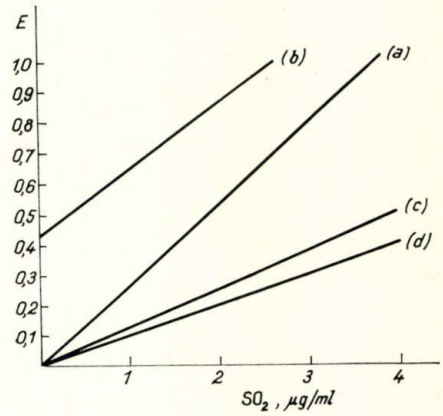


Fig. 6. Verificarea legii Lambert — Bouguer — Beer.

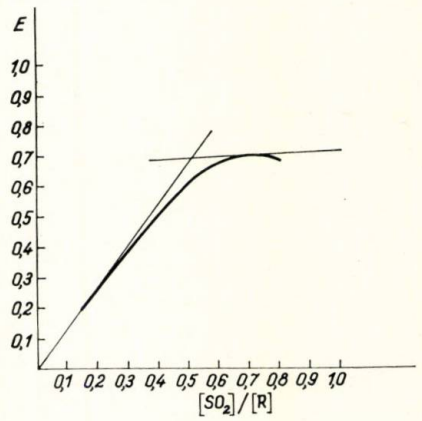


Fig. 7. Determinarea raportului de combinare prin metoda Yoe — Jones.

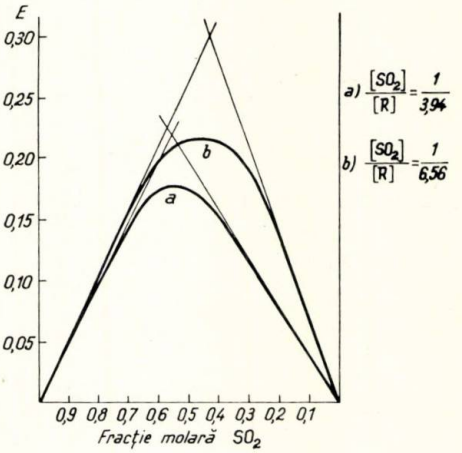


Fig. 8. Determinarea constantei de instabilitate prin metoda Job.

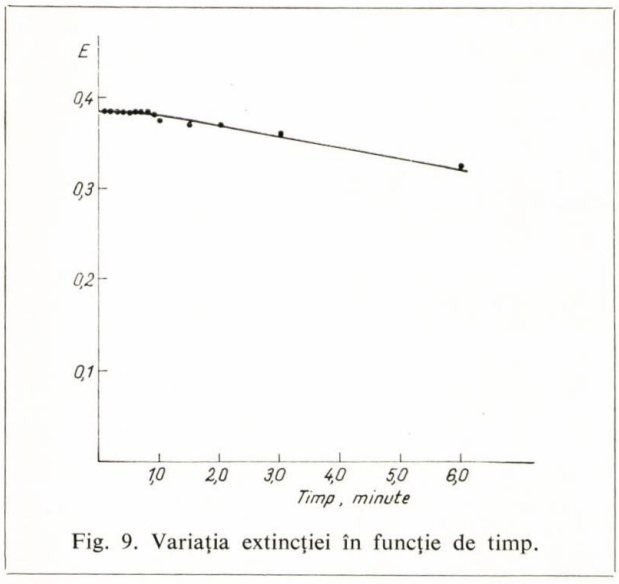


Fig. 9. Variația extincției în funcție de timp.

de absorbanță în timp de 10 min se află sub domeniul erorilor experimentale sistematice. După 10 min se înregistrează o scădere a intensității culorii (fig. 9), care, după 60 min, se micșorează cu aproximativ 16% față de valoarea inițială.

Interferențe. În urma încercărilor, s-a constatat că reacția este supusă interferențelor cu hidrogenul sulfurat și cu oxizii de azot, interferențe ce pot fi eliminate. În cazul H_2S, efectul produs de acesta este anulat prin faptul că, în timpul colectării din atmosferă, prezența ionului Hg^{2+} din soluția de absorbție duce la precipitarea sulfurii mercurice, greu solubile.

În cazul oxizilor de azot, s-a apelat la recomandările din literatură privind eliminarea efectului acestora prin folosirea ca agenți de mascare fie a acidului sulfamic [3], fie a ortotoluidinei [4]. În acest caz, prezența unuia din acești agenți de mascare duce la micșorarea pantei curbei de calibrare de la 0,26 la 0,13, pentru 1 ml acid sulfamic 0,06 m (fig. 6 c) și la respectiv 0,1, pentru 1 ml *o*-toluidină 1% (fig. 6 d).

Ținînd seama de acestea și de faptul că datele din literatură prezintă mascarea cu acid sulfamic [5] ca fiind mai eficientă, propunem ca reactiv de mascare 1 ml acid sulfamic 0,06 m pentru fiecare probă.

Concluzii

Metoda propusă se dovedește a fi aplicabilă în practică pentru măsurătorile de rutină ale SO_2 atmosferic.

Ca avantaje, față de metodele existente pînă în prezent, sînt de remarcat următoarele:

— Bandă de absorbție suficient de largă pentru a permite folosirea unor aparate optice de măsură dintre cele mai simple.

— Apariție instantanee a culorii și stabilitate în timp suficientă pentru efectuarea măsurătorilor optice.

— Respectarea legii Lambert — Bouguer — Beer pe întregul domeniu de absorbanță măsurabilă.

— Reactiv unitar.

Faptul că alcoolul etilic, colorantul, tamponul și aldehida formică se preamestecă, formînd reactivul, permite să se presupună un mecanism de reacție diferit de cel propus de N a u m a n la determinarea SO_2 cu pararosanilină [6].

Toate cele arătate duc la ideea că utilizarea acestui reactiv într-un analizor automat va prezenta avantaje în ceea ce privește simplificarea aparatului și micșorarea timpului de răspuns, evitîndu-se astfel factorii de corecție pe care îi impune reactivul pararosanilină, folosit în prezent.

Bibliografie

1. W e s t, P. W. și G a e k e, G. C., Anal. Chem. **28**, nr. 12, 1956, p. 1 815.
2. S c a r i n g e l l i, F. P., S a l t z m a n, B. E. și F r e y, S. A., Anal. Chem. **39**, nr. 14, 1967, p. 1 709.
3. W e s t, P. W. și O r d o v e z a, P. E., Anal. Chem. **34**, nr. 10, 1962, p. 1 324.
4. Z u r l o, N. și G r i f f i n i, A. M., La Medicina del Lavoro, **5**, 1962, p. 330.
5. P a t e, J. B., S w a n s o n, C. A. și L o d g e, J. P. J r., Anal. Chem. **37**, nr. 7, 1965, p. 942.
6. N a u m a n, R. V. și W e s t, P. W., Anal. Chem. **32**, nr. 10, 1960, p. 1 308.

Știri din întreprinderi

33 noi produse la „Colorom"

Cercetătorii Întreprinderii de coloranți Colorom — Codlea, în colaborare cu specialiștii de la ICECHIM — București, au obținut o serie de produse cum sînt intermediari pentru industria cauciucului, un alt intermediar parafenidina utilizabil în fabricarea produselor industriei cauciucului și farmaceutice. În anul acesta colectivul uzinei va realiza 33 noi produse, printre care tipuri moderne de coloranți direcți, rezistenți la lumină, coloranți bazici. Pentru viitor atenția specialiștilor se îndreaptă spre realizarea și producerea unei game cît mai variate de coloranți bazici speciali pentru vopsirea firelor de melană și poliamidice. Un accent deosebit se pune pe lărgirea gamei de coloranți reactivi.

Rezultatele frumoase pe care le obține lună de lună colectivul instalației perclorvinil, din cadrul Combinatului petrochimic-Borzești, fac dovada unei organizări model, a unui efort susținut îndreptat spre continua modernizare a tehnologiei și utilajelor, cale sigură de realizare și depășire a sarcinilor de plan, de creștere a producției și a calității. Exemplificînd, amintim că în lunile ianuarie și februarie s-a realizat aici o producție suplimentară în valoare de circa 300 000 lei, depășire care se datorează grijii manifestate pentru întreținerea corespunzătoare și exploatarea intensivă a utilajelor, atenția fiind îndreptată, îndeosebi, spre fazele de clorurare, separare și uscare a produsului finit. În același context se înscrie și efortul colectivului instalației pentru îmbunătățirea calității perclorvinilului, produs care în prezent are culoarea perfect albă, pelicula lacului transparentă și umiditatea sub 0,5%, caracteristici care îi asigură încadrarea în primul sort din STAS, răspunzînd astfel cerințelor beneficiarilor. Preocupările actuale ale colectivului sînt îndreptate spre optimizarea, în continuare, a indicilor de calitate.

S. Popescu şi Ruxandra Pascalide

DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ A ACIDULUI BENZOILBENZOIC

Principiul metodei

Acidul benzoilbenzoic este un compus organic de importanţă majoră, care şi-a găsit utilizarea, mai ales, ca intermediar în industria coloranţilor şi a medicamentelor, lucru ce a impus căutarea unei metode de dozare rapidă, exactă şi cît mai sensibilă.

Motoda polarografică a dat rezultate concludente, creînd posibilitatea unei determinări optime, astfel încît reducerea acidului benzoilbenzoic pe catodul de mercur este caracterizată prin formarea unei curbe specifice, care reprezintă valorile potenţialelor de depunere a derivatului amintit [1].

O comportare similară se constată şi în cazul acidului clorbenzoilbenzoic, căruia i se poate aplica acelaşi mod de lucru, cu condiţia, însă, ca proba de analizat să nu conţină ambii componenţi. Întrucît valorile potenţialelor de depunere sînt analoge pentru fiecare derivat în parte, curba polarografică va constitui, în acest caz, rezultanta însumării concentraţiilor compuşilor cercetaţi. Deoarece înălţimea treptei pentru acidul clorbenzoilbenzoic este mai mică decît cea corespunzătoare acidului benzoilbenzoic pentru aceeaşi concentraţie, este necesar ca înregistrările să se facă în raport cu etaloanele respective (fig. 1 şi 2).

Metoda este reproductibilă şi caracteristică pentru componenţii amintiţi, iar impurităţile prezente nu influenţează mersul analizei, adică nu modifică înălţimile treptelor.

Reactivii folosiţi:

1. Acid acetic p.a.
2. Acetat de sodiu, soluţie 2 M.
3. Gelatină, soluţie 0,5%.
4. Soluţie-standard de acid benzoilbenzoic p.a.
5. Soluţie-standard de acid clorbenzoilbenzoic p.a.

Soluţia-standard de acid benzoilbenzoic. Se cîntăreşte 0,1 g acid benzoilbenzoic p.a. şi se dizolvă în 20 cm³ acid acetic concentrat, apoi se trece soluţia clară într-un balon cotat de 100 cm³ şi se aduce la semn cu apă distilată. (1 cm³ etalon = 1 mg acid benzoilbenzoic).

Soluţia-standard de acid clorbenzoilbenzoic. Prepararea etalonului de acid clorbenzoilbenzoic se face în mod similar ca la acidul benzoilbenzoic, şi anume: 0,1 g acid clorbenzoilbenzoic se dizolvă în 20 cm³ acid acetic concentrat, apoi se transvazează într-un balon cotat de 100 cm³ şi se aduce la semn cu apă distilată (1 cm³ etalon = 1 mg acid clorbenzoilbenzoic).

Aparatura necesară

Înregistrările au fost efectuate la polarograful LP_{60}, la care s-a anexat un înregistrator tip Sefram-Graphispot, cu sensibilitatea maximă de 0,25 μA.

Pentru obţinerea capacităţii necesare la micşorarea oscilaţiilor de curent în perioada de formare şi de desprindere a picăturilor de mercur, s-a legat un condensator electrolitic de 180 F la bornele înregistratorului Sefram.

S-a utilizat ca electrod picător o capilară de 0,07 mm diametru, prin care curgerea mercurului s-a stabilit la o viteză de o picătură la 3 s [2].

Modul de lucru

Se cîntăreşte circa 0,1 g probă, de preferat prin diferenţă şi se dizolvă în 20 cm³ acid acetic concentrat. Soluţia clară se introduce într-un balon cotat de 100 cm³ şi apoi se aduce la semn cu apă distilată.

După omogenizare, se pipetează 5 cm³ soluţie şi se introduc într-un balon cotat de 50 cm³, unde se adaugă, în ordine: 5 cm³ soluţie acetat de sodiu 2 M şi 1 cm³ soluţie gelatină 0,5%.

Soluţia se trece în fiola Novak, unde se efectuează, timp de 30 min, barbotare cu gaz metan sau se trece un curent de azot, pentru eliminarea oxigenului. Polarografierea se face la potenţialele cuprinse între —1,17 şi —1,29 V.

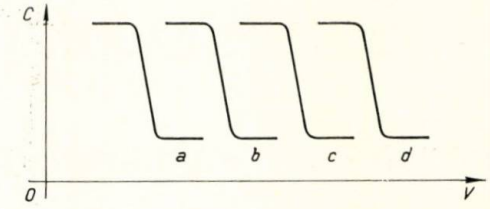


Fig. 1. Curbele polarografice ale etalonului de acid benzoilbenzoic la diferite concentraţii:
a — 5 mg — S = 1/50; *b* — 10 mg — S = 1/100;
c — 15 mg — S = 1/150; *d* — 20 mg — S = 1/200.

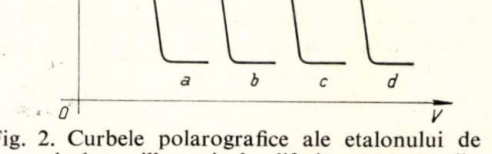


Fig. 2. Curbele polarografice ale etalonului de acid clorbenzoilbenzoic la diferite concentraţii:
a — 5 mg — S = 1/50; *b* — 10 mg — S = 1/100;
c — 15 mg — S = 1/150; *d* — 20 mg — S = 1/200.

Probele se înregistrează în raport cu un etalon prelucrat în condiţii similare.

Pentru calcularea rezultatelor analitice ale acidului benzoilbenzoic şi, respectiv, acidului clorbenzoilbenzoic, se aplică următoarea formulă:

$$\% C = \frac{I_p \cdot C_{et}}{I_{et} \cdot G} \cdot 100$$

în care:

C este concentraţia procentuală a probei (în acid benzoilbenzoic şi, respectiv, în acid clorbenzoibenzoic);
I_p — înălţimea treptei probei, mm;
I_{et} — înălţimea treptei etalonului, mm;
C_{et} — concentraţia etalonului, mg/cm³;
G — greutatea probei luată în lucru, g.

Formula se aplică atît pentru calcularea procentuală a acidului benzoilbenzoic, cît şi pentru exprimarea acidului clorbenzoilbenzoic.

Concluzii

1. Nu se pot determina acidul benzoilbenzoic şi acidul clorbenzoilbenzoic unul în prezenţa celuilalt.

2. Metoda nu prezintă erori care să depăşească $\pm 2\%$, iar sensibilitatea a fost evaluată la 10^{-2}. Reproductibilitatea este confirmată de analizele efectuate experimental şi de curbele de etalonare (tabelele 1 şi 2).

3. Înălţimea treptei pentru aceeaşi concentraţie şi sensibilitatea este mai mică pentru acidul clorbenzoilbenzoic, fapt care nu permite înregistrarea compuşilor amintiţi faţă de un etalon comun, după cum reiese, de altfel, din polarogramele efectuate.

4. Alte impurităţi, ca glicerina şi anhidrida ftalică, nu influenţează mersul analizei.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE ASUPRA PROBELOR DE ACID BENZOILBENZOIC

Nr. probei	Acidul benzoilbenzoic luat în lucru, mg	Acidul benzoilbenzoic găsit la analiză, mg	E_a, %	E_r, %
1	0,5	0,49	—0,01	—2,0
2	0,5	0,495	—0,005	—1,0
3	0,5	0,51	+0,01	+2,0
4	0,5	0,49	—0,01	—2,0

Tabela 2

REZULTATELE OBŢINUTE ASUPRA PROBELOR DE ACID CLORBENZOILBENZOIC

Nr. probei	Acidul clorbenzoilbenzoic luat în lucru, mg	Acidul clorbenzoilbenzoic găsit la analiză, mg	E_a %	E_r %
1	0,5	0,505	+0,005	+1,0
2	0,5	0,49	—0,01	—2,0
3	0,5	0,495	—0,005	—1,0
4	0,5	0,485	—0,015	—3,0

5. Înregistrările efectuate la diferite intervale de timp s-au reprodus întocmai, iar după 48 de ore nu s-a constatat nici o modificare asupra înălţimii treptelor, ele rămînînd constante în tot acest interval.

Bibliografie

1. Wawzonek, S., Laitinen, H. A. şi Kwiatkowski, S. J. J. Am. Chem. Soc., **66**, 1944, p. 827.
2. Zugrăvescu, P. Gh., Rev. Chimie, **15**, 1964, p. 298.

● ● ● ●

Ştefania Enache

CERCETĂRI ÎN DOMENIUL CONTROLULUI DE CALITATE AL STEROIZILOR

I. Separarea şi identificarea prin C.S.S. a unui amestec de steroizi androgeni, progestativi şi estrogeni

Steroizii sînt curent folosiţi în domeniul farmaceutic, de aceea se impune un control fizico-chimic de calitate. Cromatografia în strat subţire (C.S.S.) îşi găseşte utilitate şi în acest caz, datorită avantajelor ei, fiind adecvată atît scopurilor calitative, cît şi celor cantitative [1—11].

În lucrarea de faţă, ca o continuare a unor cercetări anterioare [3], sînt studiaţi 11 steroizi curent folosiţi în practica farmaceutică, care au fost consideraţi în amestec (ei deosebindu-se, însă, atît ca acţiune fiziologică, cît şi după compoziţie şi structură chimică), în dorinţa de a putea realiza în acest fel criterii practice de identificare rapidă.

Cercetările întreprinse în acest scop au scos în evidenţă calităţile silicagelului (în special al plăcilor gata preparate), care în condiţiile de developare folosite (amestec de eter de petrol — benzen — acetonă) poate oferi o rezoluţie optimă a separării; produşii separaţi s-au identificat cu 2,4 DNFH şi acid sulfuric 2% (în etanol), ţinînd seamă de valorile R_f, comparativ cu martorii externi (în aceeaşi separare cromatografică).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reactivii necesari și modul de lucru

Suport (adsorbant). Silicagel G (Merck), grosimea stratului 250 μm, activat ~ 1 ha la 110°C; Silicagel GF_{254} D.C. Fertigplatten (Merck), grosimea stratului 250 μ, neactivat; oxid de aluminiu GF_{254} (Merck), grosimea stratului 250 μ, activat ~ 1 h la 110°C. Plăcile au avut dimensiunile de 9/12 și 10/20 cm.

Developant. Amestecul: eter de petrol (30—60 sau 60—70°C) — benzen — acetonă (5:4:1 *v/v/v*). Developarea s-a făcut ascendent unidimensional în atmosferă nesaturată, pe o distanță de ~ 10 cm pentru plăcile de 9/12 sau 15 cm, în cazul plăcilor de 10/20 cm.

Identificare. Localizare după fluorescență în lumina UV, în cazul suportului fluorescent (la λ = 254 nm);

— cu vapori de iod;

— pulverizare cu o soluție hidroalcoolică de 2,4-dinitrofenilhidrazină (1 g/50 ml acid clorhidric ce se completează la 200 ml cu etanol). Se observă culoarea la rece și apoi la cald (etuvă la 110°C, timp de ~ 10 min) [3];

— pulverizare cu o soluție de acid sulfuric 2% (în etanol) [3]. Se observă culoarea rezultată după o încălzire de ~15 min la 110°C, dar și fluorescența în lumina U V (λ = 254 nm și 360 nm);

— pulverizare cu acid fosfomolibdenic (Sprühreagenz-Merck) și încălzire la 110°C ~ 5 min.

Substanțe de referință. Testosteronă (Anglia); propionat de testosteronă (Anglia); fenilpropionat de testosteronă (Italia); progesteronă (Italia); acetoxiprogesteronă (R.S.R.); acetat de medroxiprogesteronă (R.S.R.); linestrenol (Elveția); etinilstradiol (Elveția); mestranol (Ungaria); noretinodrel (Ungaria); estriol (Elveția). Ele au corespuns normelor de calitate prevăzute de literatura de specialitate [12—16].

Probele s-au aplicat pe linia de start din soluții 0,20% în etanol, exceptînd acetoxiprogesterona și medroxiprogesterona, pentru care s-au preparat soluții de 0,25 și, respectiv, de 0,20% în cloroform. Din acestea, s-au aplicat cîte 0,01 ml, ceea ce reprezintă 20 μg (sau 25 μg în cazul acetoxiprogesteronei).

Rezultate și discuții

Comportarea compușilor la developare în funcție de suportul folosit (pentru același developant)

Examinînd cei 11 steroizi luați în discuție în funcție de valorile R_f se constată: (tabela 1, fig. 1).

a. Silicagelul G oferă o rezoluție destul de bună a separării celor 11 compuși (cu excepția steroidului XI ce are $R_f \simeq 0$). În acest caz, însă nu s-au putut separa acetatul de medroxiprogesteronă de etinilestradiol și, respectiv, propionatul de testosteronă de fenilpropionatul de testosteronă.

b. Pe axid de aluminiu GF_{254} s-a separat acetatul de medroxiprogesteronă de etinilestradiol, dar nu s-a putut separa acetoxiprogesterona de noretinodrel; nici în acest caz cei doi derivați ai testosteronei (propionatul și fenilpropionatul) nu s-au putut separa. În același timp, linestrenolul s-a departajat ca valoare R_f foarte puțin de derivații testosteronei, neputîndu-se separa în condiții bune de aceștia. Rezultă că „performanțele" silicagelului *G*, în vederea separării celor 11 steroizi, sînt mai bune decît cele ale oxidului de aluminiu.

c. Pe silicagel GF_{254} D.C. Fertigplatten, în afara celor doi derivați ai testosteronei, toți ceilalți steroizi pot fi separați într-o măsură mai mare sau mai mică. Diferențele cele mai mici în valori R_f s-au obținut în cazurile acetatului de medroxiprogesteronă, față de noretinodrel, al etinilestradiolului față de noretinodrel și al progesteronei față de mestranol. Se menționează încă o dată că aceste diferențe au permis totuși o departajare pe harta cromatografică a compușilor menționați, dovedind că acest suport este mai adecvat într-o astfel de analiză complexă.

În general, din punctul de vedere al valorii R_f se constată că cele mai mici valori apar pe silicagel *G*, cele mai ridicate pe oxid de aluminiu, intermediar situîndu-se cele obținute pe Silicagel GF_{254} D.C. Fertigplatten. O excepție de la această regulă se observă la cei doi derivați ai testosteronei, ca și în cazul linestrolului, care au valorile R_f cele mai ridicate pe silicagel GF_{254} D.C. Fertigplatten (intermediar situîndu-se cele pe oxid de aluminiu). Se presupune că această comportare a celor trei steroizi se datorește migrării mai încete pe silicagel GF_{254} D. C. Fertigplatten (timp de developare mai mare), obținîndu-se deci valori R_f mai ridicate (bineînțeles în contextul corelării acestei situații la compuși cu compoziție și structură chimică asemănătoare).

Influența structurii asupra valorilor R_f

Pentru a putea lua în discuție comportarea prin C.S.S. a steroizilor menționați (tabela 1), în condițiile de lucru descrise, a trebuit de la început să fie grupați compușii în funcție de radicalii grefați pe nucleul steroidic, respectiv de structura moleculei (tabela 1) [1, 20].

a. Compușii I, II, III, V, VII și VIII prezintă o asemănare structurală, fiind cetosteroizi (C_3). Deosebirile apar, în general, în funcție de substituțiile din pozițiile 6 și 17 (α sau β), care vor condiționa și valorile R_f. Astfel se constată că testosterona (I) este cea mai mult reținută comparativ cu ceilalți cetosteroizi discutați; acest fapt se atribuie grupării OH (situată în β) de la C_{17} ce favorizează legături prin punți de hidrogen cu suportul. Într-adevăr, derivații testosteronei (VII și VIII), la care s-au limitat aceste posibilități prin esterificare tot în β, au valorile R_f mai mari decît testosterona (I); în cazul compușilor II, III, V, ce conțin alți radicali la C_{17} decît gruparea OH (situați de data aceasta în α), ce nu favorizează astfel de efecte, valorile R_f sînt mai ridicate. Pe de altă parte, însă, cetosteroizii II, III și V sînt diferențiați între ei ca valori R_f, tot în funcție de substituenții la C_{17} (dar și la C_6). Astfel, progesterona (V) are valoarea R_f cea mai ridicată comparativ cu derivații ei (II și III), care mai conțin la C_{17} și altă grupare polară ($OCOCH_3$), situată în α. Acetatul de medroxiprogesteronă (III) are, însă, valoarea R_f mai mare

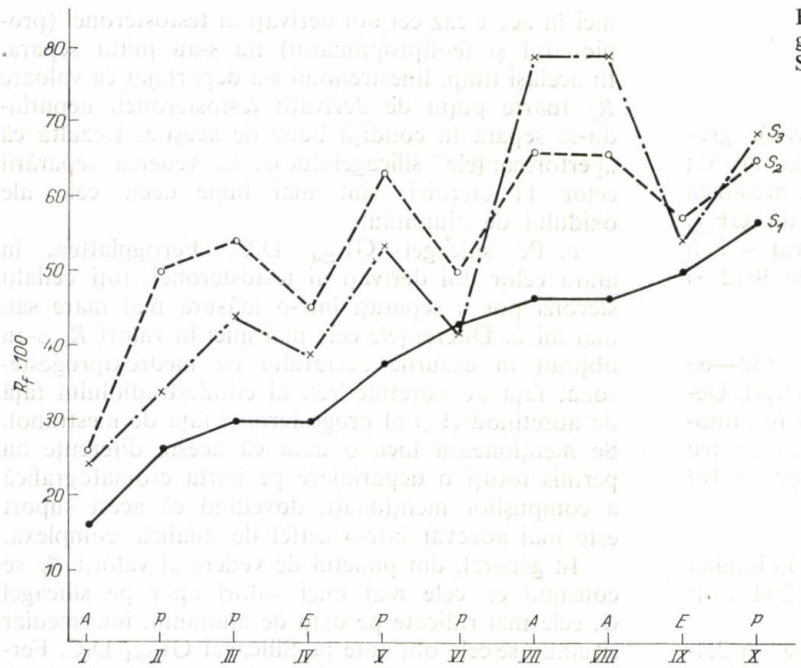
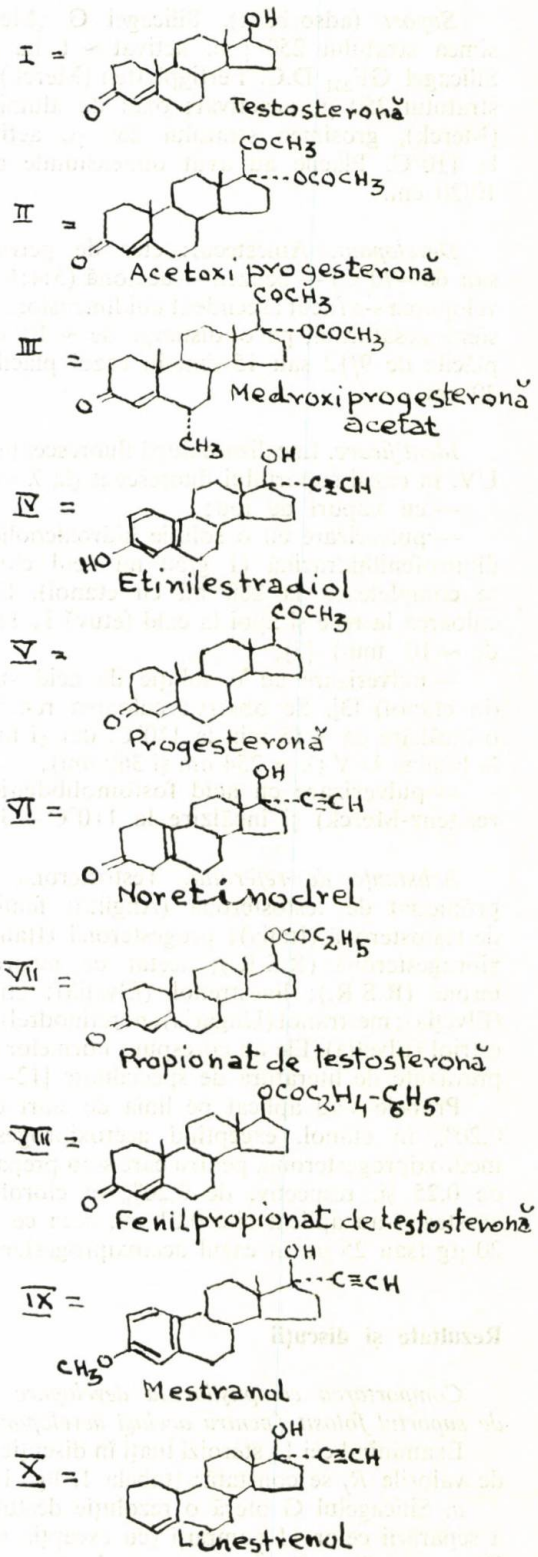


Fig. 1: S_1 = silicagel G (Merck); A = steroid androgen; S_2 = Al_2O_3G F_{254} (Merck); E = steroid estrogen. S_3 = silicagel D.C. Fertigplatten G F_{254}; P = steroid progestativ.



decît acetoxiprogesterona (II), cu toate că acești doi compuși se deosebesc numai printr-un metil suplimentar (C_6) situat în poziția α, față de restul moleculei (în cazul steroidului III).

Rezultă, deci, că, în situația cetosteroizilor analizați, efectele de polaritate și, respectiv facilitările de legături prin punți de hidrogen ce se introduc sau se micșorează, ca urmare a substituțiilor la C_{17} sau la C_6, vor condiționa valorile R_f.

b. Compușii IV, VI, IX și X prezintă asemănări prin substituenții la C_{17} (grupările: OH și C = CH) ce sînt β și respectiv, α, față de restul moleculei și deosebiri atît prin structura ciclului A (din nucleul steroidic), cît și datorită substituenților pe acest ciclu (C_3). Din acest punct de vedere, etinilestradiolul (VI) și mestranolul (IX) se aseamănă prin structura ciclului A; compusul IX are, însă, valoarea R_f mai mare, deoarece gruparea OH (C_3) situată în β față de restul moleculei a fost eterificată, anulînd în acest fel posibilitățile de legare prin punți de hidrogen, puse în evidență de valoarea R_f mică a steroidului IV (la care gruparea OH este liberă). La ceilalți doi etinilderivați (VI și X) valorile R_f sînt influențate, probabil, în special de efectul polar sau nepolar al unei substituții la C_3 (și mai puțin de poziția dublei legături din ciclul A : Δ^5 în cazul VI și Δ^4 în cazul X), care determină astfel o reținere mai mare în cazul noretinodrelului (VI), comparativ cu linestrenolul (X) (compusul VI conține o grupare > CO în această poziție). Se constată, deci, că și în situația acestor 4 steroizi (etinilderivați) tot efectele de polaritate și cele legate de eventuale posibilități de formare a punților de hidrogen cu suportul sînt cele ce condiționează valorile R_f.

c. Compusul XI (estriolul), în condițiile de lucru descrise, a avut o valoare $R_f = 0$. Acest fapt se atribuie polarității grupărilor OH prezente (C_3, C_{17} în β și C_{16} în α), ce măresc mult și posibilitățile de legare prin punți de hidrogen cu suportul.

d. În ceea ce privește influența asupra valorii R_f pe care ar putea să o aibă izomeria α sau β, se consideră că nu aceasta este hotărîtoare în cazul de față. De fapt, o astfel de discuție nici nu ar fi posibilă, deoarece substituenții fiind diferiți nu au existat criterii de

Tabel nr. 1

COMPORTAREA PRIN C S S LA IDENTIFICAREA UNOR STEROIZI ANDROGENI (A), PROGESTATIVI (P) ŞI ESTROGENI (E)

Notaţia din Fig. 1	Ce reprezintă	Rf × 100			Vapori de iod	Rezultate privind detectarea cu H_2SO_4 — EtOH		2,4 dinitrofenil hidrazină
		S_1	S_2	S_3		Culoare	Fluorescenţă UV (254,360 nm)	
I	Testosteronă (A)	16	26	24	maron	Albastru, trece la verde	—	roşu
II	Acetoxiprogesteronă (P)	26	50	33	maron	violet	roşie	roz pal
III	Medroxiprogesteronă acetat (P)	30	54	44	maron	verde	brun cu aureolă galbenă	galben-portocaliu
IV	Etinilestradiol (E)	30	45	39	maron	roz-violaceu	slab portocaliu	—
V	Progesteronă (P)	38	63	53	maron	galben	galben-verzui	galben-roz
VI	Noretinodrel (P)	43	50	42	maron	brun-violaceu	galben-brun	—
VII	Propionat testosteronă (A)	46,3	66	79	maron	albastru şi verde	brun-roşcat	roşu-portocaliu
VIII	Fenil propionat de testosteronă (A)	46,3	66	79	maron	albastru trece în verde	brun-roşcat	galben
IX	Mestranol (E)	50	57,4	54,5	maron	roz	roz	—
X	Linestrenol (P)	57	65	63	maron	galben-închis	verde deschis	—
XI	Estriol (E)		~0		maron	roz-violaceu	gălbui	—

comparaţie. Se observă, însă, aşa cum s-a arătat, contribuţia efectelor de polaritate sau al formării punţilor de hidrogen cu suportul (sau cu urmele de apă din suport), în contextul adsorbant (suport) — compus — developant, care au condiţionat separările discutate (adică nu structura a fost aceea care a influenţat valoarea R_f, ci substituenţii, respectiv natura lor).

Comportarea la identificare

Luîndu-se în studiu cei 11 steroizi discutaţi în lucrarea de faţă, s-a experimentat şi o serie de metode de identificare [3, 10, 17, 18, 19]; ca urmare, în tabela 1 s-au indicat care sînt cele optime, respectiv cele care pot oferi criteriile cele mai obiective.

Apare astfel posibilitatea diferenţierii „cetosteroizilor" de ceilalţi steroizi necarbonilici (prin formare de hidrazone); oxidarea cu acid sulfuric constituie un procedeu general de identificare; după cum se constată în cazul de faţă, poate fi folosit pentru diferenţierea, după culoarea obţinută, a compuşilor separaţi. În cazul acestei reacţii s-au experimentat şi au fost recomandate mai multe variante [17, 18].

Autorii au folosit acid sulfuric 2% în etanol, metodă mai specifică comparativ cu altele. Derivaţii testosteronei (propionatul şi fenilpropionatul) nu pot fi diferenţiaţi prin procedeele de identificare curente, utilizate şi în lucrarea de faţă.

În general, se poate spune că atît „criteriul valorii R_f" (comparativ cu martori externi), cît şi comportarea la identificare pot constitui mijloace simple, dar eficiente, pentru identificarea steroizilor menţionaţi chiar şi în amestec, cu condiţia cunoaşterii unor situaţii practice concrete, schematizate în figura 1.

Concluzii

Cercetările întreprinse au scos în evidenţă posibilităţile identificării prin C.S.S. pe silicagel sau oxid de aluminiu a unui amestec de 11 steroizi (androgeni progestatici şi estrogeni), folosind atît valorile R_f, cît şi identificarea cu 2,4 DNFH sau acid sulfuric 2% în etanol. Rezultatele cele mai bune privind rezoluţia separării s-au obţinut cu silicagel G şi plăci gata preparate GF_{254} (Merck). Pulverizarea cu acid sulfuric 2% în etanol poate constitui un procedeu general de identificare şi diferenţiere a compuşilor, după culoarea obţinută.

Bibliografie

1. Stahl, E. Dünnschichtchromatographie, 1967, p. 302, 571.
2. Enache, St., Rev. Chimia analitică, **4**, 1971, p. 244.
3. Enache, St., Rev. Farmacia, **18**, nr. 4, 1971, p. 247.
4. Cavina, G., Cingolani, E. şi Giraldez, A., Il farmaco ed. practica **17**, 1962, p. 149.
5. Padmanabhan, P. N. şi Pinelli, A., J. Chromat. **47**, nr. 3, 1970, p. 513.
6. Cavina, G. şi Moretti, G., J. Chromat. **22**, nr. 1, 1966, p. 41.
7. Few, F. D. Analyst **90**, (1068) m, 1965, p. 134.
8. Hagerman, D. D. şi Spencer, M. J., Steroids **4**, nr. 4, 1964, p. 547.
9. Theron, J., J. Pharm. Sci, **49**, nr. 11, 1970, p. 1 648.
10. Bellomonte, G., Moretti, G., Verzura, G., Cavina, G. şi Cingolani, E., Farmaco, ed. pratica, **25**, nr. 12, 1970, p. 744.
11. Sinard, M. B. şi Lodge, B. A., J. Chromat., **51**, nr. 3, 1970, p. 517.
12. * * * Farm. Română ed. VIII, 1965 şi Supliment la Farm. Română 1967, p. 556, 31.
13. * * * Farm. Britanică, 1968, p. 394, 598, 825.
14. * * * USP XVII, 1965, p. 359.
15. * * * National Formulary XIII, 1970, p. 598.
16. Clarke, E. G. C., Isolation and identification of drugs, 1969, p. 515.
17. Ribi, E., Fitz, C. J., Goode, G., Harris, C. S. şi Simmons, H. J., J. Chromat. Sci., **8**, 1970, p. 577.
18. Ribi, E. şi Fitz, C., J. Bacteriology **2**, nr. 1, 1970, p. 250–260.
19. Crocker, E. şi Lodge, A. B., J. Chromat. **62**, nr. 1, 1971, p. 158.
20. * * * The Merck Index Ed. VIII Merck & Co, Inc. Rahway, N.I., U S A 1968, p. 424, 443, 631, 648, 665, 748, 1020, 1021.

Constanţa Rizescu, Florisanda Tiutiu şi Veronica Popescu

Studiul analitic privind stabilitatea unor medicamente condiţionate sub formă de capsule gelatinoase

Arsenalul terapeutic dispune de o gamă variată de medicamente, destinate celor mai diferite afecţiuni, dar dintre aceste produse, naturale sau de sinteză, unele au un gust sau un miros greu de mascat şi greu de suportat de bolnavi. Din această cauză, substanţe ca: *p*-clorfenoxi, izobutiratul de etil, feniletilcar-

Tabela 1

REZULTATELE ANALIZEI CONFORM PREVEDERILOR NORMELOR DE CALITATE ÎN VIGOARE A CAPSULELOR MEDICAMENTOASE SUPUSE ÎMBĂTRÎNIRII LENTE

Sortimentul	Caracteristici						
	timpul de dezagregare		conţinut mediu pe capsulă		determinarea conţinutului în feniletilcarbinol		timpul de la preparare, luni
	prevederi, min	rezultate, min	prevederi, g	rezultate, g	prevederi, g%	rezultate, g%	
Capsule cu feniletil-carbinol	max. 15′	2′30″ 3′	0,27—0,33	0,3075	30—36,6	31,6725	0
		3′ 3′30″		0,3081		31,6725	3
		4′ 4′30″		0,3079		31,6725	6
		3′ 3′30″		0,3069		31,6725	9
		3′ 3′30″		0,3074		31,6725	12

	timpul de dezagregare		greutatea medie		indici de iod		indice de aciditate, mg KOH,		timpul de la preparare, luni
	prevederi, min	rezultate, min	prevederi, g	rezultate, g	prevederi,	rezultate,	prevederi,	rezultate,	
Capsule cu vitamina F	max. 15′	3′ 4′ 4′	0,329—0,371	0,3400	106—133	119	min 2,5	1,92	0
		4′30″ 4′		0,3410		117		1,95	3
		5′ 5′		0,3405		116		1,96	6
		5′30″ 7′		0,3411		114		2,00	9
		8′		0,3405		111		2,1	12

	timpul de dezagregare		conţinut mediu pe capsulă		conţinut de *p*-clorfenoxiizobutirat de etil		timpul de la preparare, luni
	prevederi	rezultate	prevederi	rezultate	prevederi	rezultate	
Capsule cu *p*-clorfenoxi-izobutirat de etil	max. 15′	4′30″ 4′	0,47—0,53	0,5210	45—55 g%	51,00	0
		5′ 5′30″		0,5119		51,10	3
		5′30″ 6′		0,5109		51,00	6
		6′ 7′		0,5109		51,05	9
		6′		0,5100		51,00	12

Tabela 2

REZULTATELE ANALITICE PRIVIND CARACTERISTICILE FIZICOCHIMICE ALE CAPSULELOR USCATE

Capsule de feniletilcarbinol

Agentul fizic	Determinarea tipului de dezagregare	
	rezultate obţinute	prevederile N.I.
U.V. Expunere la vapori de apă Termostat la 35°C	7 min, 8 min 1 min 7 min, 9 min	maxim 15 min
	Determinarea conţinutului mediu pe capsulă	
U.V. Expunere la vapori de apă Termostat la 35°C	0,2973 0,2970 0,2969	0,27—0,35
	Determinarea conţinutului mediu de etil-fenil-carbinol	
U.V. Expunere la vapori de apă Termostat la 55°C	27,13% gr. 30,25% 30,15%	Informativ 30—36,6%
	Aspect	
U.V. Expunere la vapori de apă Termostat la 35°C	brunificate opacificate brunificate	galben-galben brun

Vitamina F

Agentul fizic	Determinarea timpului de dezagregare	
	rezultatele obţinute	prevederile N.I.
U.V. Termostat la 35°C Expunere la vapori de apă	7 min; 8 min. 9 min; 10 min. 1 min; 1 min. 30 sec	max. 15 min.
	Conţinut mediu pe capsulă	
U.V. Termostat la 35°C Expunere la vapori de apă	0,3226 0,3367 0,3367	0,329—0,371
	Determinarea indicelui de iod	
U.V. Termostat la 35°C Expunere la vapori de apă	42,8 112 102	106—133
	Indice de aciditate, mg KOH	
U.V. Termostat la 35°C Expunere la vapori de apă	2,8 2,00 2,6	max. 2,5.

Clofibrat

Agentul fizic	Determinarea timpului de dezagregare	
	rezultatele obţinute	prevederile N.I.
U.V. Termostat la 35°C Expunere la vapori de apă	7 min.; 8 min. 8 min.; 8 min. 30 s. 1 min.; 1 min 30 s.	max. 15 min.

	Conținut mediu pe capsulă	
U.V.	0,52 gr	0,47—0,53
Termostat la 35°C	0,501	
Expunere la vapori de apă	0,501	
	Conținut în *p*-clor-fenoxi-izobutirat de etil	
U.V.	51,00%	45—55 g%
Termostat la 35°C	50,8%	
Expunere la vapori de apă	50,8%	

binolul, foarte valoroase în terapia afecțiunilor hepatice, precum și complexul de acizi nesaturați ce constituie vitamina F, au o formă specială de condiționare, aceea de capsule gelatinoase.

Capsulele gelatinoase au o formă ovoidă, sînt transparente și prin includerea în ele a substanțelor sub formă de soluție uleioasă, reușesc să mascheze gustul și mirosul dezagreabil. În afară de aceasta, pelicula gelatinoasă a capsulei protejează principiul activ față de agenții fizici ai mediului înconjurător, ca: radiații luminoase, calorice, umiditate, temperatură etc.

O altă condiție pe care trebuie să o îndeplinească această formă farmaceutică este aceea de a se dezagrega în timp util în stomac și de a permite eliberarea principiului activ, în vederea absorbției și acțiunii sale, FR-VIII prevede ca timpul de dezagregare al acestor capsule gelatinoase să fie de 15 min.

Cercetările autorilor s-au îndreptat spre determinarea stabilității principiilor active: feniletilcarbinol, *p*-clorofenoxiizobutirat de etil și vitamina F, în capsule medicamentoase ce aveau în compoziția masei gelatinoase — gelatină, glicerină, alcool polivinilic și apă.

Pentru determinarea timpului de dezagregare s-a folosit metoda prevăzută în FR—VIII cu ajutorul sucului gastric artificial compus din 0,25 g pepsină și 12 ml acid clorhidric 0,1 N în loc de 100 ml apă, la temperatura de 37°C.

Greutatea medie a conținutului capsulelor s-a determinat pe probe din cîte 20 de capsule, care au fost cîntărite exact, apoi au fost tăiate, a fost îndepărtat complet conținutul, prin ștergerea învelișului gelatinos, și apoi capsulele goale au fost din nou cîntărite exact. Diferența de greutate împărțită la 20 reprezintă greutatea medie a conținutului unei capsule.

Determinarea indicelui de iod și a indicelui de aciditate la vitamina F s-a efectuat prin metodele clasice prevăzute în FR VIII.

Metoda de determinare cantitativă a *p*-clorfenoxiizobutiratului de etil este cea spectrofotometrică în UV, al cărei principiu este relația de proporționalitate între extincția soluției de principiu activ la $\lambda = 280$ mμ și concentrația sa.

Principiul metodei de determinare cantitativă a feniletilcarbinolului este acetilarea funcției alcool cu anhidridă acetică, în prezența piridinei, și titrarea compusului acetilat cu hidroxid de sodiu 0,1 N.

Pentru determinarea stabilității capsulelor gelatinoase ce conțineau feniletilcarbinol, vitamină F și *p*-clorfenoxiizobutirat de etil s-a aplicat atît metoda îmbătrînirii rapide, ce constă din urmărirea parametrilor de calitate a capsulelor supuse șocurilor cu agenți fizici, raze ultraviolete, atmosferă saturată cu vapori de apă și temperatură de 35°C, cît și aceea a îmbătrînirii lente în condițiile mediului ambiant timp de un an. Dintre rezultatele obținute prin analizarea capsulelor șocate cu agenți fizici s-au putut trage concluzii asupra celor mai favorabile condiții ce permit o bună conservare a acestei forme medicamentoase.

În tabelele 1 și 2 sînt cuprinse rezultatele studiului de stabilitate efectuat prin metoda îmbătrînirii lente și, respectiv, prin metoda îmbătrînirii rapide.

Datele cuprinse în tabela 1 arată că, în condițiile mediului ambiant în care bolnavul își păstrează de obicei medicamentele, toate cele trei feluri de capsule medicamentoase și-au menținut caracteristicile, în limitele prevăzute de condițiile de calitate în vigoare, timp de un an.

Datele cuprinse în tabela 2 arată că agenții fizici cu care au fost șocate capsulele le influențează în mod negativ, în special le schimbă aspectul, precum și celelalte caracteristici de calitate, de unde rezultă faptul că ele trebuie conservate la un loc ferit de lumină, umiditate și răcoros.

Concluziile studiului de stabilitate

1. Pelicula gelatinoasă formată din gelatină, APV, și apă asigură mascarea gustului și a mirosului neplăcut al substanțelor studiate, precum și protejarea lor și păstrarea caracteristicilor fizico-chimice inițiale ale capsulelor medicamentoase.
2. Schimbarea aspectului (opacifierea) pereților gelatinoși prin expunere la vapori de apă indică faptul că produsele trebuie conservate la loc uscat.
3. Schimbarea caracteristicilor fizico-chimice ale produselor iradiate cu raze ultraviolete arată că produsele trebuie conservate la loc ferit de lumină, în borcane brune.
4. Modificările aduse de agentul termic impun conservarea produsului la loc răcoros.

CRONICĂ

AL V-LEA TÎRG INTERNAȚIONAL DE CHIMIE— INCHEBA'73

La Bratislava s-a desfășurat între 23—30 iunie a.c. „Cea de a V—a ediție a Tîrgului Internațional de chimie INCHEBA'73."

Pe o suprafață de circa 25 000 m² în cadrul unui nou și modern complex expozițional, au fost prezente un număr de 480 de firme comerciale din care 310 reprezentînd industria R.S. Cehoslovacă, 59 țările socialiste și 111 alte state.

Ponderea principală a revenit industriei chimice din R. S. Cehoslovacă, pe locul imediat următor situîndu-se țările socialiste care au prezentat expoziții naționale cuprinzînd o gamă largă de produse.

Se menționează prezența la această ediție a tîrgului INCHEBA a țărilor cu o tradiție consacrată și pondere însemnată a industriei lor chimice în producția mondială: S.U.A., R.F.G., Japonia, Italia, U.R.S.S., R.D.G., Franța Marea Britanie, Elveția, Austria și altele.

Tîrgul INCHEBA prin tematica abordată s-a încadrat în categoria manifestărilor specializate prezentînd produse din domeniul chimiei.

Deschiderea „Celui de al V-lea Tîrg Internațional INCHEBA '73 a avut loc în 22 iunie a.c. în sala Teatrului Național Slovac din Bratislava. Primarul orașului Bratislava, capitala R.S. Slovace, ing. Ladislav Martinak a salutat delegația de partid și guvernamentală a R.S. Cehoslovacă condusă de prof. dr. Peter Colotka. Printre cei de față s-au aflat membrii ai C.C. al Partidului Comunist Slovac, Ministrul Comerțului Exterior al R. S. Cehoslovacă, precum și alți reprezentanți ai vieții politice și economice.

Au fost prezenți de asemenea reprezentanți ai corpului diplomatic aflat în R. S. Cehoslovacă, delegați ai țărilor și firmelor participante, specialiști din diferite țări.

Cu această ocazie a luat cuvîntul profesorul dr. Peter Colotka președintele Consiliului de Miniștri al R. S. Slovace, care a făcut o trecere în revistă a importantelor succese obținute în R. S. Cehoslovacă în domeniul industriei chimice și evidențiind totodată însemnătatea acestui tîrg prilej de întărire a colaborării internaționale. Domnia sa a remarcat că an de an această manifestare a căpătat o dezvoltare din ce în ce mai mare, producătorii cehoslovaci și din țările socialiste expunînd pe o suprafață cu mult sporită față de anii precedenți, iar numărul țărilor participante fiind în continuă creștere.

Această situație exprimă rolul crescînd al chimiei în industria mondială, chimia devenind în prezent un etalon al civilizației moderne cunoscînd un ritm de dezvoltare în permanentă creștere.

INCHEBA, a arătat vorbitorul, constituie o dovadă convingătoare a efortu-

rilor depuse de oamenii de știință pentru descoperirea și producerea de noi materiale și tehnologii. Chimia tinde în prezent să devină o știință de vîrf în viața economică. O dovadă a rolului atribuit industriei chimice în dezvoltarea tuturor sectoarelor din R. S. Cehoslovacă îl constituie ritmul dinamic de creștere al industriei chimice a cărui volum a crescut față de anul 1945, pînă în prezent de 20 de ori.

În anii industrializării socialiste s-au pus bazele unei puternice industrii chimice, la care o contribuție deosebită a adus-o „Uzinele chimice Juraj Dimitrov" din Bratislava care în prezent împlinesc 100 de ani de existență. În ultimii zece ani au luat ființă Uzinele chimice din Lovosice, Uzinele de silon din Plana nad Luznicov, Fabrica de Anvelope din Otrokovice, Uzina Slovnaft din Bratislava, Uzina Chemlon din Humenné și altele.

În cel de al V-lea plan cincinal, producția industriei chimice în R. S. Cehoslovacă va crește cu circa 60% ceea ce reprezintă un ritm de creștere de 2 ori mai mare decît cel al întregii industrii cehoslovace. Acest ritm de dezvoltare solicită un mare volum de investiții privind crearea de noi capacități, modernizarea unităților existente etc.

Rezultatele obținute în primii doi ani ai actualului cincinal, precum și cele preconizate pentru cel de al treilea an, confirmă justețea prevederilor și garanția îndeplinirii lor.

Aceste succese a adăugat vorbitorul decurg din adîncirea colaborării economice și tehnico-științifice cu Uniunea Sovietică și cu celelalte țări socialiste. Republica Socialistă Cehoslovacă acordă o atenție deosebită și altor ramuri productive ale industriei chimice.

Referitor la comerțul exterior cehoslovac care anul acesta împlinește 25 de ani de activitate au fost subliniate, bunele relații existente cu numeroase societăți de comerț și producători de produse chimice și farmaceutice din întreaga lume indiferent de sistemul social.

În încheiere prof. dr. P. Colotka, a subliniat că întîlnirea internațională a experților și reprezentanților chimiei în cadrul INCHEBA '73 înlesnește lărgirea sferei de contacte între parteneri în vederea dezvoltării industriei chimice și a comerțului cu produsele respective în întreaga lume.

Concomitent cu activitatea de contractări și stabilirea de contacte comerciale în perioada desfășurării tîrgului au fost organizate variate manifestări: Simpozioane și conferințe tehnice și de presă, discuții între specialiști, prezentări de filme, etc. Prezentăm unele informații și noutăți remarcate în cadrul Tîrgului Internațional INCHEBA'73.

Medalii de aur pentru chimia produselor de uz casnic ale țărilor CAER

În prezența ing. Andrej Barčák, ministrul Comerțului Exterior din R. S. Cehoslovacă, Dr. Imrich Minár, director general al societății de comerț exterior, dr. Eberhard Richter, șeful departamentului industriei chimice din Secretariatul CAER la Moscova și ing. Jozef Gold, șeful Juriului concursului internațional de chimie pentru uz casnic din cadrul CAER au înmînat medaliile de aur atribuite în cadrul acestui concurs. Au figurat în competiție 127 produse de chimie, destinate să protejeze, să mențină, să restaureze și să echipeze locuința și alte accesorii casnice, preparate cosmetice și de igienă pentru uz caznic, produse folosite în sfera casnică.

Au fost atribuite 25 medalii de aur. R. P. Bulgaria a primit o medalie, R.S. România, două medalii, R.P. Polonă trei medalii, R.D.G. patru medalii, U.R.S.S. și R. P. Ungară cîte cinci medalii și R.S. Cehoslovacă șase medalii.

Printre produsele cehoslovace care au primit pentru prima oară înalte distincții la Tîrgul Internațional de Chimie au fost lichidul de frînă „Syntol HD 190" (producător Spolana Neratovice), agentul antistatic de lustruire a mobilei „iX" (Druchema — Praga), detergentul de spălat vasele „Jar 75" (Rakona-Rakovnik vopselele siliconice (Barvy a laky-Praga), deodorantul „P_{33}" (Kosmetica — Bratislava) și agentul chimic: „Apiko" (Astrid-Praga).

Expoziția „Chimia în serviciul omului"

În Casa prieteniei Cehoslovaco-Sovietică din Bratislava s-a deschis la 25 iunie 1973 expoziția „Chimia în serviciul omului", organizată de Ministerul Industriei din R.S. Slovacă, de Comitetul Central al Uniunii de prietenie Cehoslovacă-Sovietică și de Casa Tehnicii din cadrul Universității Tehnice Slovace din Bratislava.

Expoziția, care a fost deschisă pînă la 30 iunie 1973, a prezentat vizitatorilor posibilitățile de folosire a chimiei în sfere variate ale vieții omului modern — în tehnică, medicină și agricultură, în construcții civile, artă și uz casnic. Expoziția a inclus cele mai importante materiale tradiționale, noi chimicale și produse derivate din ele.

Simpozion asupra chimiei bunurilor de uz casnic

În timpul celui de-al cincilea Tîrg internațional de chimie INCHEBA '73, la 26 iunie 1973 s-a deschis un simpozion asupra chimiei în gospodărie. Au luat

parte peste 120 experţi din Bulgaria, R.D. Germană, Ungaria, Polonia, R.S. România, U.R.S.S. şi R.S. Cehoslovacă.
Programul acestui important eveniment tehnico-ştiinţific a concentrat atenţia asupra cosmeticelor şi evaluarea lor, asupra agenţilor de spălare şi curăţire, agenţilor de curăţire şi lustruire a mobilei, agenţilor chimici pentru uz casnic şi cosmeticelor pentru automobile.

Uzinele chimice — Juraj Dimitrov la tîrg

La Tîrgul din acest an uzinele chimice Juraj Dimitrov au prezentat o colecţie de fibre sintetice, principalul produs al întreprinderii. Cablul din fibră de polipropilenă încreţită mecanic numită Barelon a constituit o noutate. La Juraj Dimitrov se află în construcţie o nouă fabrică de producţie. Barelon-ul este adecvat pentru producerea textilelor şi carpetelor de uz casnic cu rezistenţă la abraziune. Faţă de cablul din fibră încreţită mecanic se manifestă un mare interes atît în interior, cît şi pe piaţa externă.
Altă linie de fabricaţie a întreprinderii este producerea îngrăşămintelor industriale şi a agenţilor de protecţie a plantelor. Producţia lor nu acoperă în suficientă măsură cererile agriculturii cehoslovace şi de aceea cea mai mare parte a acestor produse se importă. De aceea uzinele chimice —Juraj Dimitrov din Bratislava au început să construiască noi unităţi pentru agrochimicale care vor intra în funcţiune în 1975. Uzina prezintă la Tîrg o întreagă colecţie de agenţi de protecţie a plantelor. În producţia de îngrăşăminte uzinele chimice — Juraj Dimitrov s-au concentrat asupra îngrăşămintelor granulate combinate care sînt competitive faţă de cele mai bune produse de pe piaţa externă.
Uzinele chimice — Juraj Dimitrov din Bratislava au monopol în întreaga Cehoslovacie în sfera chimicalelor pentru cauciuc şi a aditivilor pentru materiale plastice. Pînă acum producţia acestora a fost generată predominant de propriile cercetări ale uzinei, mai ales în domeniul acceleratorilor de vulcanizare, plastifianţilor şi antioxidanţilor. În cadrul cooperării între statele membre CAER a fost luată în consideraţie o specializare a R. S. Cehoslovacă în producţia de chimicale pentru cauciuc.

Realizări ale Institutului pentru polimeri al Academiei Slovace de Ştiinţe

Institutul pentru polimeri al Academiei Slovace de Ştiinţe a prezentat: geluri poroase anorganice, caracterizate prin rezistenţa lor termică şi chimică, potrivite ca suporţi pentru catalizatori, dar mai ales ca purtători în cromatografia de lichide şi de gaz.
Alt exponat interesant a fost echipamentul fotografic de înregistrare a proceselor în care se schimbă densitatea optică. În comparaţie cu echipamentul produs la scară comercială, acesta se distinge prin dimensiuni reduse, sensibilitate înaltă şi siguranţă în exploatare chiar în folosiri pe termen lung. Este adecvat, de exemplu, pentru măsurarea volumelor la deversarea lichidului prin sifon în cromatografia lichidelor.

Ziariştii la Tîrg

La 24 iunie 1973, la centrul de presă INCHEBA au fost acreditaţi 116 ziarişti cehoslovaci, ceea ce demonstrează marele interes al presei, radio-ului, şi televiziunii la cel de al V-lea Tîrg Internaţional de Chimie INCHEBA '73. La Tîrg au fost de asemenea prezenţi 47 reprezentanţi de presă din Austria, Belgia, Bulgaria, R.P. Chineză, Cuba, R.D. Germană, R.F. Germania, Marea Britanie, Ungaria, Italia, Japonia, Polonia, România, Suedia, Elveţia, S.U.A., U.R.S.S şi Jugoslavia.

Produse farmaceutice din Bulgaria

Intreprinderile pentru produse farmaceutice în R.P. Bulgaria sînt reunite în intreprinderea specializată PHARMACHIM—Sofia. Există întreprinderi pentru producţia de uleiuri eterice, preparate cosmetice şi pentru parfumuri.
Produsele farmaceutice de bază sînt antibioticele ca **gentamicina**, care poate fi folosită cînd pacientul este rezistent faţă de alte antibiotice. În această sferă un produs important este **ampicilina**. Dintre analgezice trebuie menţionat ANALGIN. Următorul produs, al lor Antipiretica, reduce cu succes temperatura.
Altă sferă importantă a producţiei lor este aceea a medicamentelor din plante medicinale (fitopreparare). Un reprezentant important al acestora este NIVALIN folosit pentru terapia bolilor nervoase (o curiozitate — se produce din ghiocei!).
Medicamentele sintetice reprezintă o altă parte a activităţii lor. În acest domeniu un reprezentant important este PRENILAMIN pentru îngrijirea bolilor de inimă. Medicamentul INCHA —17 este un preparat împotriva tuberculozei.
Uleiurile eterice au o poziţie importantă în producţia lor. Uleiul de trandafir, de exemplu, depăşeşte în calitate orice alt produs similar din lume. Desigur, există şi alte produse, ca uleiul de lavandă mentolul sau uleiul de brad scoţian, extras din pini. Producţia de uleiuri eterice are vechi tradiţii în Bulgaria. Prima fabrică pentru producţia de parfum din materii prime naturale a fost întemeiată la Plovdiv în 1892.
La INCHEBA din acest an ei au prezentat un număr de creme cosmetice produse din materii prime naturale. Ei au expus o gamă largă de produse cosmetice decorative şi de acoperire, ca şi produse de uz veterinar şi agenţi biostimulatori.

Chimia iugoslavă

Iugoslavia consideră Tîrgul INCHEBA un loc important unde pot fi stabilite contacte internaţionale cu ţările capitaliste şi socialiste. Industria chimică iugoslavă participă a treia oară la Tîrg şi rezultatele afacerilor încheiate au fost foarte bune. Schimburile lor cu R.S. Cehoslovacă în anul 1973 vor atinge nivelul planificat pentru 1975. Au fost semnate contracte pentru import de produse chimice şi farmaceutice în valoare de 352,9 milioane dolari; 186,7 milioane dolari reprezintă importul din Cehoslovacia şi 166,1 milioane dolari reprezintă exportul Iugoslaviei în Cehoslovacia.
Iugoslavia exportă în R.S. Cehoslovacă diverse tipuri de hîrtie şi mucava, pulbere de zinc, materii prime anorganice şi organice, materii prime farmaceutice, medicamente şi anvelope. Importul lor din Cehoslovacia include produse farmaceutice, materii prime chimice speciale, cauciuc, sintetic, articole tehnice din cauciuc, sticlă şi produse din sticlă, ţigle ceramice şi materiale neinflamabile.
La Tîrgul din acest an Iugoslavia are propriul său pavilion, unde pe o suprafaţă de 400 m^2 prezintă un larg sortiment de produse ale industriei chimice şi farmaceutice.
Industria chimică în Iugoslavia dezvoltă producţia de îngrăşăminte industriale concentrate şi multicomponente. Există suficiente resurse de materii prime pentru producţia lor şi chiar a celor fosforice care sînt peste tot în deficit. Ei produc anual 2,67 milioane tone de îngrăşăminte cu azot, potasiu şi fosfor. O parte din acestea se exportă.
Producţia lor de chimicale pentru agricultură atinge 100 000 t şi este foarte importantă.
19 întreprinderi se ocupă cu producerea materialelor de acoperire. În prezent ele urmăresc o nouă cale de producere pe bază de bitum artificial.
Prelucrarea materialelor plastice este la un înalt nivel tehnologic. Mai ales întreprinderea Iugoplastica introduce „o mică revoluţie a plasticelor" în viaţa de toate zilele printr-un larg sortiment de produse de uz casnic şi de recreere. Întreprinderea KRKA din Nove Mesto expune la Tîrg cîteva noutăţi din producţia farmaceutică. Medicamentele şi cosmeticele produse de această întreprindere sînt binecunoscute pe piaţa mondială.

Fungicide

Producţia agricolă intensivă necesită noi agenţi chimici eficienţi împotriva algelor agresive şi a bolilor parazitare produse de ciuperci, ce ameninţă plantele de pe cîmp. Firma farmaceutică maghiară Chinoim-Budapesta a prezentat la Tîrgul INCHEBA '73 agentul CHINOIN-FUNDAZOL 50 WP conţinînd ca substanţă activă 50% benomyl. Agentul se foloseşte împotriva mucegaiului grîului şi orzului, datorită căruia în ultimii ani s-a micşorat recolta de cereale, împotriva pătării frunzelor sfeclei de zahăr, a îmbolnăvirilor rădăcinilor florilor şi zarzavaturilor. Chinoin-Fundazol este un fungicid sistematic prevenind răspîndirea bolilor şi asigurînd, în acelaşi timp, un efect protector permanent, care apare chiar la doze mici.

Apa ca agent de curăţire

Firma vieneză WOMA a prezentat la INGHEBA un remarcabil echipament de curăţire la presiune înaltă, cu o capacitate de pînă la 2000 at. În loc de detergenţi se foloseşte apă obişnuită. Acest echipament practic se foloseşte cu succes în toate ramurile economiei naţionale a multor ţări, inclusiv R.S. Cehoslovacă. Se foloseşte în chimie, în reţele de protecţie şi de apă, pentru curăţirea canalizărilor şi oriunde se formea-

ză prin sedimentare incrustări pînă la duritatea carbonatului de calciu. În practică acest echipament face ca timpul necesar curăţirii conductelor, canalelor şi altor dispozitive să scadă pînă la 90%, economisindu-se în plus forţă de muncă.

Noutăţi de la Rhône Poulenc

Corporaţia franceză Rhône Poulenc reprezintă la INCHEBA, '73, 400 producători.
În cadrul ultimei expoziţii INCHEBA au fost prezentate diferite ramuri ale chimiei, materiale plastice, fibre, produse farmaceutice, (utilaje cît şi produse). Rhône Poulenc a prezentat în acest an şi produse din industria cauciucului, tehnica ambalajelor, siliconi, agenţi de protecţia plantelor şi preparate împotriva rozătoarelor.
Ca produse speciale se pot menţiona materiale plastice rezistente la temperaturi înalte folosite în producţii speciale, cum ar fi în aeronautică.
Preparatele veterinare au prezentat un interes deosebit. De exemplu, agenţi medicali şi profilactici pentru protecţia păsărilor domestice, a curcanilor, a porcilor şi viţeilor. Vaccinul împotriva bolilor picioarelor şi gurii constituie o raritate pe plan mondial, Rhône Poulenc fiind singurul producător în Franţa. Corporaţia franceză Rhône-Poulenc produce 30 000 de produse.

PREZENŢA ROMÂNIEI LA„ INCHEBA'73"

În acest context participarea României la INCHEBA'73 a însemnat o prezenţă prestigioasă.
Pe o suprafaţă de 140 m², într-o concepţie arhitectonică originală cu etalare deschisă a mărfurilor, însoţită de imagini sugestive din industria noastră chimică, unităţile de comerţ exterior ale MICh — CHIMIMPORTEXPORT, PETROLEXPORT, IMECO, AZOEXPORT, FIBREX, DANUBIANA au înfăţişat o gamă largă de produse chimice de bază, produse petroliere, medicamente, cosmetice, coloranţi, lacuri, fire şi fibre chimice, anvelope şi articole tehnice din cauciuc, îngrăşăminte, produse petrochimice etc..
Întreprinderea de comerţ exterior PETROM, specializată în engineering şi-a prezentat serviciile şi potenţialul, etalînd în acelaş timp şi unele utilaje pe care le exportă.
Pavilionul României a fost vizitat pe parcursul funcţionării tîrgului de oficialităţi din R.S. Cehoslovacă printre care Ioszef Lenart, prim-secretar al C.C. al P.C. Slovac, Petr Colotka, preşedintele Consiliului de Miniştri al R.S. Slovace, Vaclav Kula şi FrantisekHamouz, vice-preşedinţi ai guvernului federal, Andrej Barcsak, ministrul comerţului exterior al R.S. Cehoslovace şi alţii.
Interesul deosebit pe care ţara noastră l-a acordat tîrgului INCHEBA'73 s-a materializat şi în prezenţa la deschidere a tov. Ilie Cîşu, ministru secretar de stat la Ministerul Industriei Chimice. Oficialităţile cehoslovace ca şi alţi vizitatori autohtoni, printre care am remarcat un mare număr de specialişti — cadre de conducere din ministere, directori generali ai firmelor de comerţ exterior, cercetători ştiinţifici — ca şi oameni de afaceri străini au avut cuvinte de aleasă preţuire la adresa nivelului atins de industria noastră chimică şi a produselor expuse.
Tratativele comerciale purtate cu acest prilej de membri delegaţiei române s-au concretizat în încheierea unor însemnate contracte şi în stabilirea premiselor pentru continuarea eficientă a schimbului de vederi.
Revenind la produsele expuse, vom remarca că şi de această dată s-au bucurat de o atenţie deosebită medicamentele originale româneşti. Numeroşii vizitatori (în cele 8 zile de funcţionare a tîrgului pavilionului românesc a fost vizitat de circa 50 000 persoane) ca şi opinia publică slovacă au primit cu viu interes ştirea transmisă de presa slovacă referitoare la creşterea importului de Gerovital. În aceeaşi măsură ultima creaţie a şcolii româneşti de gerontologie — Aslavitalul, celelalte medicamente originale — Folcisteina U, Gastrofibran, ETO, au suscitat un mare interes.
Întrucît actuala ediţie a tîrgului INCHEBA a marcat un interes sporit pentru produsele chimice de uz casnic, pavilionul României s-a străduit să ofere o imagine cît mai completă a potenţialului său în acest domeniu.
Pornind de la aprecierile extrem de pozitive ale specialiştilor şi oficialităţilor, ale presei şi a masei de vizitatori se poate afirma că scopul urmărit a fost pe deplin atins.
O mărturie a succeselor obţinute o constituie de altfel şi cele două medalii de aur dobîndite de produsele de fardare „FARMEC LUX" (pudră compactă şi ruj de buze) şi de parfumul „ADA" din gama MIRAJ, precum şi diplomele de onoare conferite parfumurilor „TABAC AURIU" şi „APRIL" din aceeaşi gamă cu prilejul concursului, pentru cele mai bune produse chimice de uz casnic.
De mare interes s-a bucurat şi detergentul universal „TIM", cunoscut deja pe piaţa cehoslovacă, căruia i s-a decernat, de asemenea, o diplomă de onoare pentru calităţile sale superioare.
Fibrele noastre sintetice „RELON", „MELANA" şi „TEROM", ca şi produsele finite realizate din acestea s-au aflat şi ele în centrul atenţiei şi a tratativelor purtate.
Pe întreg parcursul desfăşurării tîrgului s-au difuzat vizitatorilor numeroase materiale publicitare, remarcîndu-se prin interesul stîrnit, ediţia specială a ziarului intitulat „Industria chimică românească la tîrgul internaţional „INCHEBA'73", editat în limba slovacă, precum şi broşura ilustrată „Chimia românească se prezintă" în cinci versiuni.
Un moment deosebit al activităţii delegaţiei române la INCHEBA'73 l-a constituit întîlnirea cu reprezentanţii presei slovace desfăşurate în ziua de 26 iunie 1973 la „Casa tehnicii' din Bratislava.
Discuţia purtată în prezenţa consulului general al României la Bratislava şi condusă de preşedintele secţiunii ziariştilor economişti a Uniunii Ziariştilor Slovaci a prilejuit directorului pavilionului românesc prezentarea realizărilor şi potenţialului actual al industriei chimice româneşti, a capacităţii sale de export, etc. după care au urmat numeroase întrebări ale celor prezenţi marcînd interesul faţă de rezultatele obţinute de România în acest domeniu. Cele trei filme publicitare color prezentate în continuare — „Petrochimia românească", „Produsele cosmetice MIRAJ" şi „Anvelope VICTORIA", au contribuit şi ele la completarea imaginii pe care cei prezenţi şi-au făcut-o despre industria chimică românească.
Presa, radioul şi televiziunea slovacă au ilustrat pe larg prezenţa României la tîrgul INCHEBA'73. Ziarele Pravda, Práca, Smena, Vecernik, Lud, au înserat ştiri şi articole de prezentare a industriei chimice româneşti. Prin titluri, ca: „România şi chimia", „Gerovitalul pe piaţa noastră", „Aurul" şi miraculosul „ASLAVITAL", ziarele slovace au reţinut atenţia opiniei publice prezentîndu-i date şi cifre semnificative. În numărul său din 26 iunie 1973 „Smena", scria: „Indicele de creştere al industriei chimice din R.S.R., de 2,7 ori mai mare decît cel mondial, va permite României să se situeze în 1975 pe locul al 2-lea imediat după Uniunea Sovietică, între industriile chimice ale ţărilor membre C.A.E.R."
Postul de radio Bratislava a transmis un interviu cu directorul pavilionului românesc, iar televiziunea slovacă a realizat un scurt metraj de 4 minute, prezentat într-o emisiune de seară, însoţit de date şi cifre generale privitoare la industria chimică românească.
A fost de asemenea, evidenţiată pregnant prezenţa românească la INCHEBA în cadrul buletinului zilnic difuzat ziariştilor cehoslovaci şi străini — peste 150 la număr —, de către centrul de presă. Numărul 8 al acestui buletin a prezentat într-un supliment special noutăţi privind industria chimică românească.
Cea de a 3-a prezenţă la tîrgul internaţional INCHEBA a prilejuit unităţilor M.I.Ch o serioasă confruntare cu nivelul atins de industria chimică din alte ţări, reprezentînd în acelaşi timp o nouă contribuţie la dezvoltarea relaţiilor prieteneşti cu R.S. Cehoslovacă, unul din cei mai importanţi parteneri comerciali ai României.

● ● ● ●

RECENZIE

EUGENIU NICULESCU-MIZIL: **Cibernetica şi aplicaţiile ei în tehnica şi economia industriei.** Editura Academiei Republicii Socialiste România — Bucureşti 1973, 290 p., 33 fig., 20 tabele, format 16/70×100.

Apariţia recentă a unei lucrări cu o problematică ce integrează aplicaţiile ciberneticii în tehnică şi economie reprezintă o interesantă contribuţie la cunoaşterea domeniului de graniţă şi interferenţă devenit obiectul de cercetare al tehno-economiei şi, totodată, realizează umplerea unui gol resimţit în literatura noastră de specialitate.

Dezvoltarea şi însăşi descoperirea şi formularea tehno-economiei ca nou domeniu al cunoaşterii ştiinţifice reprezintă un proces obiectiv cu o interesantă semnificaţie pentru progresul cercetărilor interdisciplinare.

Procesele şi fenomenele de interferenţă au devenit o bază a progresului ştiinţific şi tehnico-economic contemporan care în perspectiva interdependenţei cu cel social şi politic, printr-o influenţare reciprocă, propulsează societatea spre treptele superioare ale civilizaţiei şi culturii umane.

Acestea sînt coordonatele ce formează cadrul problematicii în care se integrează prin structură, conţinut, mod de abordare şi analiză tehnico-economică, lucrarea tipărită în Editura Academiei Republicii Socialiste România — „Cibernetica şi aplicaţiile ei în tehnica şi economia industriei" de Eugen Niculescu-Mizil a cărei apariţie constituie o contribuţie meritorie pentru cunoaşterea ciberneticii ca ştiinţă de graniţă multidisciplinară, cu un important rol în accelerarea progresului tehnic şi economic, nu numai contemporan, ci şi în perspectiva etapei pe care o inaugurează.

În lucrare se tratează, pe baza unui bogat material documentar, atît unele probleme definitorii ale ciberneticii ca ştiinţă de graniţă, cît şi legăturile dintre cibernetică şi economie, ceea ce îi determină profilul şi nivelul ştiinţific, evident ca investigaţie în domeniul tehno-economiei industriale. Definirea ca o lucrare interesantă de tehno-economie este concretizată în continuare prin prezentarea maşinilor automate ca mijloace tehnice ale ciberneticii şi a sistemelor de prelucrare a datelor urmată de analiza folosirii calculatoarelor electronice în economie şi a efectelor economice importante ce se pot obţine în conducerea proceselor tehnologice din industria chimică.

Prezentarea ciberneticii ca ştiinţă a comenzii şi comunicării sistemelor este realizată prin analiza procesului de creare şi a evoluţiei istorice complexe a noi ştiinţe, ale cărei baze au fost puse prin apariţia în 1948 a lucrării savantului american Norbert Wiener, „Cibernetica sau ştiinţa comenzii şi comunicării la fiinţe şi maşini". Denumirea noii ştiinţe este de origine greacă şi în traducere înseamnă „cîrmaci". În preocuparea constantă şi deosebit de meritorie, de a arăta afirmarea ciberneticii în România, lucrarea face interesanta sugestie că „poate nu ar fi de loc lipsit de interes ştiinţific să arătăm că în limba română se află o veche expresie, foarte apropiată fonetic de numele în discuţie, anume „a chivernisi", care înseamnă a gospodări, a gîndi şi conduce gospodăreşte, a realiza economii în urma unei activităţi chibzuite şi care se înrudeşte cu acelaşi cuvînt grec".

Abordînd legătura dintre cibernetică şi celelalte ştiinţe, lucrarea subliniază fertilitatea domeniilor de interferenţă, de graniţă, pentru dezvoltarea cunoaşterii, a ştiinţei. În acelaşi timp, se arată că cibernetica accentuează chiar şi condiţionarea dintre celelalte ştiinţe, contribuie la dezvoltarea automaticii şi, implicit, a unor capitole ale fizicii, cum ar fi: electricitatea, căldura, mecanica, mecanica fluidelor cu hidraulica şi pneumatica, fizica nucleară, chimia.

Schema interferenţelor ciberneticii cu celelalte ştiinţe este folosită pentru a prezenta caracterul metodologic dialectic al ştiinţei ciberneticii. Clarificările argumentate sînt continuate cu privire la: principalele categorii cibernetice, universul ca sistem cibernetic şi sistemele sociale ca sisteme cibernetice, prin care se asigură trecerea la unele consideraţii asupra legăturilor dintre cibernetică şi economie.

Implicaţiile revoluţiei tehnico-ştiinţifice contemporane asupra dezvoltării economiei sînt multilateral prezentate, cu accentuarea preocupărilor pentru creşterea eficienţei economice în toate domeniile. Prezentînd apariţia ciberneticii ca ştiinţă a conducerii, se arată că „În orice sistem economic avem de-a face cu un ansamblu de acţiuni ale unui mare număr de elemente, care, în ultimă instanţă, sînt indivizi, dar în economia socialistă aceste elemente pot fi adunate, disociate şi unite în sisteme organizate adecvat pentru obţinerea unui anumit rezultat. Socialismul îşi propune şi este capabil să realizeze ca obiectiv fundamental conducerea proceselor social-economice care în economia capitalistă se dezvoltă spontan". În continuare, se analizează amplu: modelul în economie, teoria informaţiei economice şi teoria deciziei în sisteme economice. Trecînd la prezentarea maşinilor automate ca mijloace tehnice ale ciberneticii şi a sistemelor de prelucrare a datelor, se demonstrează superioritatea omului, a gîndirii omeneşti. De asemenea, este prezentată clasificarea dispozitivelor, maşinilor şi sistemelor automate, precum şi maşinile de calcul cu cele mai perfecţionate şi mai răspîndite mijloace tehnice ale ciberneticii.

Folosirea calculatoarelor electronice în economie este abordată ca necesitate şi posibilitate pentru selecţionarea şi prelucrarea informaţiei economice.

În ultimul capitol al interesantei lucrări de tehno-economie recenzate sînt arătate efectele economice ale folosirii calculatoarelor în conducerea proceselor tehnologice din industria chimică, iar în încheiere, sînt prezentate propuneri concrete cu aplicabilitate practică pentru optimizarea unui proces de fabricaţie, pe exemplul uzinelor „Danubiana".

De asemenea, concluziile lucrării sînt utile practicii, nu numai prin analiza orientării preocupărilor existente şi celor preconizate, ci şi prin propunerile concrete, clar şi sistematic formulate, cum ar fi cea cu privire la stabilirea sarcinilor Centrului de calcul al industriei chimice. În analiza întregii problematici a lucrării, se poate constata preocuparea reuşită a autorului de a prezenta contribuţiile ţării noastre şi directivele politicii economice a Partidului Comunist Român, pe baza cărora se progresează rapid pe calea aplicării ciberneticii în tehnica şi economia industriei. Aceste abordări, ca şi propunerile originale, integrează, ca o componentă interesantă în noua viziune a tehno-economiei, în cunoaşterea ştiinţifică multidisciplinară de sinteză în plină dezvoltare şi diversificare. Lucrarea recenzată, „Cibernetica şi aplicaţiile ei în tehnica şi economia industriei" de Eugeniu Niculescu-Mizil, a cărei expunere clară, argumentată, militantă, o face accesibilă şi deosebit de utilă şi instructivă pentru un cerc larg de cititori. Apreciind tocmai utilitatea lucrării recenzate în scurta prefaţă, pe care a semnat-o savantul cu renume mondial, cu contribuţii originale valoroase şi în domeniul ciberneticii, mult regretatul academician Grigore C. Moisil a precizat că „volumul de faţă constituie un ajutor preţios pentru cel ce vrea să se informeze asupra calculatoarelor şi folosirii lor mai ales în industria chimică, asupra evoluţiei lor în lume, dar, în special, în ţara noastră. Cartea de faţă arată chimiştilor, inginerilor chimişti, economiştilor din industria chimică şi directorilor de întreprinderi din această industrie cît sînt de largi perspectivele pe care Partidul Comunist Român şi Guvernul Republicii Socialiste România le-a deschis viitorului poporului nostru prin adoptarea tehnicii de calcul, ciberneticii şi informaticii".

În formarea şi dezvoltarea unei gîndiri tehno-economice, lucrarea recenzată constituie o contribuţie de care vor putea beneficia nu numai cadrele şi specialiştii din practică, ci şi cei din învăţămîntul superior, îndeosebi studenţii de la facultăţile cu profil tehnic şi economic, dar chiar şi din alte domenii în care cibernetica îşi găseşte tot mai largă aplicabilitate, ca: biologie, medicină etc.

★

Reuşita amplei şi complexei investigaţii concretizate în apariţia lucrării recenzate justifică sugestia ca la o a doua ediţie sau într-un volum de continuare, care să reprezinte o carte separată, să fie abordată ca cercetare complexă deosebit de interesantă „Cibernetica şi marketingul", ceea ce ar putea contribui, printre altele, la clarificarea rolului ce îi va reveni ciberneticii în ţara noastră pentru cunoaşterea pieţei interne şi externe, ca şi în procesul de perspectivă al transformării pieţii cumpărătorului în piaţă a cercetătorului.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Procedeu de absorbție în două trepte ce utilizează ca agent de spălare un alcoxialcanol regenerabil.

2. Procedeu de obținere a aluminiului cu consum mai mic de curent electric.

3. Recuperarea cromatului din apele de răcire.

4. Un nou catalizator în industria acidului azotic.

5. Procedee de recuperare a acidului clorhidric în sisteme cu circuit închis.

6. Procedeu uscat de recuperare a metalului din fragmentele de cabluri.

7. Metanolul, o cale de obținere a „gazelor naturale sintetice" (SNG).

8. Procedeul finlandez Kemira Oy de prelurare a acidului sulfuric diluat.

9. scurte știri.

1. *Factorii, care determină costul mare al procedeelor de spălare a impurităților acide din gaze neutre cum ar fi gaz de sinteză sau gaze naturale cu regenerarea lichidului de spălare, sînt: consumul de putere pentru a aduce agentul de spălare la presiunea cerută și consumul de căldură în timpul operației de regenerare pentru îndepărtarea gazului absorbit.*

Consumul de putere și căldură depinde în mare măsură de agentul de spălare utilizat. Lichidele cel mai des întrebuințate ca absorbanți sînt în prezent alcanolaminele, deoarece acestea posedă o serie de proprietăți, care le fac să fie foarte potrivite pentru acest scop: sînt relativ ieftine, stabile în condițiile acestui proces, au o capacitate mare de absorbție la presiuni medii și reduc concentrația reziduală a impurităților acide la valori scăzute într-o singură treaptă de absorbție; pe de altă parte, sînt ușor regenerate prin stripare cu abur.

Mai ales în cazurile în care ca impuritate este prezent hidrogenul sulfurat, este foarte important ca absorbantul să aibă o afinitate mare pentru impurități, ca să fie capabil să reducă concentrația în hidrogen sulfurat a gazului purificat la valori scăzute. În aceste cazuri, alcanolaminele sînt foarte potrivite, deoarece ele se combină chimic cu impuritățile acide, formînd combinații labile, care pot fi ușor descompuse în etapa de regenerare prin aport de căldură. Este, însă, necesară o cantitate mai ridicată de căldură, deoarece impuritățile sînt mai degrabă legate chimic decît absorbite fizic. Se cunosc o serie de absorbanți, care dizolvă impuritățile fără a se combina cu ele, însă presiunea de vapori a gazelor absorbite deasupra soluției este relativ mare, astfel încît conținutul în impurități al gazului purificat este cu mult mai mare decît cel dorit. Pentru a reduce cantitatea de alcanolamină care trebuie regenerată, se poate supune gazul la două operații separate de spălare: prima spălare se realizează cu un solvent care dizolvă impuritățile, iar a doua spălare se face cu alcanolamină în vederea îndepărtării ultimelor resturi de impurități. Acest mod de spălare necesită însă două sisteme separate de spălare și regenerare, dublîndu-se astfel investiția necesară și mărindu-se costurile instalației.

În ultimul timp, s-a experimentat un nou procedeu, care reduce considerabil volumul de absorbant care trebuie regenerat, utilizîndu-se, totodată, un singur vas de absorbție și o singură soluție de absorbție. Acest procedeu utilizează un amestec apos al unei alcanolamine primare și terțiare cu un alcoxialcanol cu formula:

$$RO(R^1R^2O)_nH$$

în care R este un alchil C_1—C_4, R^1 și R^2 sînt alchilenă C_1—C_4 și n este un număr întreg, preferabil între 1 și 4. Combinația cea mai potrivită de acest tip este 2-(β-metoxietoxi) etanol (BME)

$$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

Aceste substanțe acționează doar ca absorbanți fizici, însă, față de compușii carbonilici, care se utilizează în același scop, au avantajul că nu reacționează chimic cu aminele sau hidrogenul sulfurat. Pe de altă parte, sînt mai puțin vîscoase și absorbanți mai eficienți decît glicolii. Deoarece 2-(β-metoxietoxi)etanolul este un absorbant fizic, impuritățile acide absorbite sînt eliberate simplu doar prin reducerea presiunii. Astfel, după reducerea presiunii soluției în vederea eliberării gazului acid absorbit, separarea gazului și recompresia soluției, aceasta se poate recircula fără a fi necesară o stripare cu abur. Totuși, gazul spălat astfel, cu o soluție parțial regenerată, nu este suficient de pur și trebuie supus unei alte spălări. În acest scop, o cantitate mică din agentul de spălare este trecut printr-un curent de abur, regenerîndu-se complet. Soluția astfel regenerată se recirculă în treapta a doua de spălare.

Conform acestui procedeu, spălarea gazului cu conținut de hidrogen sulfurat și/sau bioxid de carbon se face într-un absorber în 2 trepte. În prima treaptă se face o spălare în contracurent cu un solvent semiregenerat, spălare care are loc în partea inferioară a absorberului. A doua treaptă de spălare se execută în partea superioară a absorberului cu o soluție complet regenerată, care circulă în contracurent cu gazul. Gazele părăsesc turnul de spălare la vîrful lui.

Soluțiile, care părăsesc absorberul la baza acestuia, trec printr-o turbină de destindere și intră într-un desorber în care se separă gazele de soluție în urma reducerii presiunii. Cea mai mare parte din soluția astfel semiregenerată, care mai conține încă impurități acide legate chimic de constituenții alcanolaminici ai agentului de spălare, este utilizată direct în prima treaptă de spălare a gazului; o mică parte din soluția semi-regenerată, după ce se preîncălzește într-un schimbător de căldură, intră într-un regenerator unde se execută o stripare cu abur, care îi asigură soluției o puritate avansată. Soluția se răcește în două trepte, după care se utilizează în a doua treaptă de spălare a gazului acid.

Vaporii, ce părăsesc regeneratorul la vîrful acestuia, se răcesc, separîndu-se lichidele volatile și apa condensată. Acest condensat se recirculă în partea superioară a regeneratorului ca un reflux. Deoarece volumul de lichid care trebuie regenerat este mult mai mic decît în cazul unui sistem cu alcanolamină, regeneratorul este cu mult mai mic și, implicit, scade mult necesarul de căldură. Bioxidul de carbon, care, în cele mai multe cazuri, este impuritatea acidă majoră, este foarte ușor solubil în 2-(β-metoxietoxi)etanol, astfel încît este suficientă o presiune mai scăzută a agentului de spălare. Ca urmare a acestui fapt, necesarul de energie scade. Pe de altă parte, solventul nu conține constituenți vătămători, cum ar fi compuși organici ai sulfului, astfel încît gazul purificat poate fi utilizat în procese catalitice fără riscul otrăvirii catalizatorului.

2. *În S.U.A. s-a pus la punct un nou procedeu electrolitic de obținere a aluminiului primar, care reduce consumul de electricitate cu aproximativ 30%, comparativ cu cele mai eficiente unități care lucrează conform procedeului Hall. Noul procedeu, la care s-a lucrat timp de 15 ani și pentru care s-au cheltuit 25 milioane dolari, are și o serie de alte avantaje, și anume: nu au loc pierderi nedorite de curent și sistemul prezintă o toleranță mai mare față de întreruperile sau reducerile puterii electrice în timpul orelor de încărcare maximă a rețelei electrice. Acest proces de topire, care deja a fost testat la scară industrială, va putea fi aplicat într-o unitate comercială. Noul procedeu a fost pus la punct de către Aluminium Co. și poartă denumirea de procedeu de topire Alcoa. Prima unitate care va funcționa pe baza acestui procedeu va avea o capacitate inițială de 15 000 t/an aluminiu primar și va ajunge în final la o capacitate de 30 000 t/an. Prima fază a acestui proiect va fi încheiată în anul 1975. Această primă unitate va face parte dintr-o uzină cu o capacitate de 300 000 t/an.*

La fel ca procedeul Hall, noul procedeu utilizează alumina, care într-un reactor este supusă reacției cu clor, formîndu-se astfel clorură de aluminiu. Aceasta se prelucrează electrolitic într-o celulă complet închisă; se formează aluminiu topit și clor. Clorul se recirculă continuu în reactor într-un sistem închis. Noul procedeu Alcoa prezintă avantajul că elimină necesitatea utilizării criolitei, care este scumpă.

3. *În ultimii ani se folosesc pe scară din ce în ce mai largă cromații ca inhibitori de coroziune, deoarece aceștia sînt com-*

parabili și chiar superiori agenților inhibitori obișnuiți, atît în ceea ce privește costul, cît și performanțele lor. Majoritatea sistemelor cu cromați utilizează cromat de sodiu împreună cu alte substanțe specifice ; acest sistem este cunoscut sub denumirea de „tratare sinergetică cu cromat".

Avantajul acestui sistem constă în concentrația mică a cromatului, între 10 și 50 p.p.m., în apa de răcire ; în cazul utilizării numai a cromatului singur este necesară o concentrație de cîteva sute p.p.m. Însă, tocmai concentrațiile scăzute ale cromatului, atinse în acest sistem, pun probleme serioase în ceea ce privește eliminarea apelor reziduale în rîuri datorită limitelor stricte stabilite oficial pentru concentrațiile cromului în efluenți. Limita admisă pentru metale toxice, inclusiv cromul, este de 0,5 p.p.m., în total sau individual.

În afara problemei poluării, prezintă importanță și un alt aspect, și anume, pierderea prin apele reziduale eliminate în rîuri a unei cantități apreciabile de crom. Sistemele de răcire au, de obicei, un debit de apă de cîteva sute l/min. ; de exemplu, într-un sistem cu un debit de 1 350 l/min, în care apa conține 30 p.p.m. cromat, pierderea de cromat se va ridica la 20 t/an.

Din aceste motive, atît pentru a limita concentrația cromului în apele de scurgere, cît și pentru a diminua pierderea de crom, apele de răcire, înainte de a fi eliminate în rîuri, se tratează cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Cel mai bine se utilizează în acest scop rășini bazice obișnuite, care îndepărtează foarte bine cromatul ; astfel de rășini absorb preferențial cromatul, chiar și atunci cînd anionii Cl și SO_4 sînt prezenți în concentrații mai mari. O rășină tipică utilizată în acest scop este Amberlite IRA — 400, rășină puternic bazică de tip 1 cu grupe funcționale amoniu. Rășina se utilizează sub forma unei sări, de obicei clorură, sau ca sulfat sau azotat, dacă se evită prezența clorurii în cromatul recuperat.

În cazul unor concentrații de 30 p.p.m., sistemul de schimbători de ioni se dimensionează mai degrabă în funcție de considerente hidraulice decît în funcție de volumul necesar al rășinii pentru o capacitate dată. Cu toate acestea, s-a constatat că cea mai bună capacitate de schimb ionic se realizează la debite de 9 l/min per 0,028 m^3 rășină ; acest debit este cel obișnuit în tratarea apelor prin schimb ionic.

Cel mai important factor, care influențează mult capacitatea de schimb ionic a rășinii în cazul cromatului, este pH-ul apei cu care se alimentează coloana cu rășină schimbătoare de ioni. În cazul unei valori a pH-ului pînă la 4,5, capacitatea rășinii pentru cromat este pînă la de 2 ori mai mare decît la un pH de 6. Acest lucru se datorește formării bicromatului sau chiar a policromatului la pH-uri scăzute.

Regenerarea rășinii se efectuează cu $NaCl + NaOH$ sub forma unei soluții de 10% NaCl. Scopul pentru care se adaugă NaOH este acela de a „depolimeriza" bicromatul, ușurînd astfel eluarea. Soluția alcalină, după trecerea ei prin rășină, conține 90% din cromatul absorbit de rășină ; această soluție poate fi recirculată direct, adăugîndu-se sistemului de apă de răcire.

Pentru a ilustra economicitatea acestui procedeu, se poate lua drept exemplu o instalație mică a firmei ICI : sistemul de răcire are un debit maxim de 9000 l/oră. Pentru a reduce pH-ul apei la 6—8 înainte de alimentarea ei în coloana cu schimbător, de ioni a fost necesară instalarea unor utilaje de dozare de acid. Debitul apei în turnul de răcire este de 2 000 l/h. Această cantitate de apă de răcire, care conține 25 p.p.m. cromat, este tratată într-o coloană de schimb anionic de următoarele dimensiuni : diametrul 0,45 m × lungimea 1,8 m umplută cu 0,155 m^3 rășină anionică cu bazicitate puternică. Prețul întregii instalații este sub 5 000 lire sterline ; cromatul recuperat (la o recuperare în proporție de 90%) exprimat în cromat de sodiu este 690 kg/an. Prețul cromatului de sodiu fiind de aproximativ 28 pence/kg, materialul recuperat reprezintă o sumă de 190 lire sterline. Dacă se iau în considerare costurile pentru regenerarea schimbătorului de ioni cu 2,9 pence/kg pentru NaCl și 4,45 pence/kg pentru NaOH și se consideră că se înlocuiește o dată la trei ani rășina schimbătoare de ioni, rămîne un cîștig net de 141 lire sterline pe an. Deci, chiar în cazul unei instalații mici de acest tip, este posibilă nu numai tratarea apelor pentru a evita poluarea rîurilor, dar chiar se reduce mult costul tratării apelor de răcire cu cromat, recirculîndu-se cromatul. Făcîndu-se o analiză economică a unei uzine cu o capacitate de 4,5 milioane litri/zi apă de răcire, comparativ cu cealaltă alternativă — distrugerea cromatului —, se constată avantajul net al utilizării sistemului de recuperare a cromatului cu schimbători de ioni, sistem prin care se realizează economii substanțiale (tabela nr. 1). În cazul unor debite între 225 și 9 000 l/min apă de la turnul de răcire, aceste ape pot fi tratate într-o singură unitate de schimb ionic ; pentru debite mai mari de 9 000 l/min sînt necesare mai multe unități.

Tabela 1

ANALIZA ECONOMICĂ A UNEI UZINE DE 4,5 MILIOANE l/ZI PE O PERIOADĂ DE 5 ANI

	Sistem de recuperare a cromatului (dolari/lună)	Sistem de distrugere a cromatului (dolari/lună)
Echipament, inclusiv piese de întreținere și rășina pentru 5 ani	2630	1570
Chimicale pentru un consum de cromat de 750 kg/zi	185	2040
Costul cromatului (0,09 dolari/kg)	20	2040
Muncă: operare	250	250
întreținere	165	165
Drepturi de autor	600	—
Cost lunar total	3850	6065

Economii anuale utilizînd sistemul de recuperare a cromatului: $12 \times (6065 - 3850) = 26580$ dolari.

4. *Noul catalizator Honeycat al firmei Johnson Matthey Chemicals a fost experimentat la Fabrica de acid azotic BASF — Antwerpen. Încercările, care s-au întins pe o durată de un an, au dovedit că, utilizînd noul catalizator, concentrația în oxizi de azot a gazelor reziduale, care în mod normal este de 2 000 p.p.m., poate fi scăzută la valori mai mici de 100 p.p.m. De-a lungul unui an de zile, concentrația în oxizi de azot s-a menținut întotdeauna sub 200 p.p.m. În Anglia limita admisă pentru oxizi de azot din fabricile de acid azotic este 2 600 p.p.m. Catalizatorul se află într-un reactor instalat după turnul de absorbție. În reactorul prin care trec gazele preîncălzite cu conținut de oxizi de azot, se introduce gaz metan, care convertește oxizii de azot la azot incolor. În scopul ridicării eficienței unei astfel de fabrici, s-au făcut o serie de îmbunătățiri, garantîndu-se o mai completă oxidare a combustibilului și lucrîndu-se la temperaturi și presiuni mai mari și la o cădere mică de presiune prin patul de catalizator.*

5. *Societatea niponă Nittetu Chemical Engineering a pus la punct două procedee de recuperare a acidului clorhidric rezidual, rezultat în industria anorganică și organică. Firma Chemico, care a obținut dreptul de licență, le aplică la scară industrială în SUA, Anglia, Canada și Mexic.*

Într-unul din procedee, acidul clorhidric este recuperat din soluțiile de la decapare sau cele ce conțin clorură feroasă folosite la desulfurizarea cărbunilor.

Aceste soluții reziduale sînt trimise direct în secția de ardere unde are loc eliberarea acidului clorhidric gaz. Acesta este absorbit în apă, cu obținerea unui acid de 18% care este reutilizat imediat la decaparea oțelurilor.

Celălalt procedeu își găsește aplicație în industria petrochimică la fabricarea clorurii de vinil și a hidrocarburilor clorurate. Reziduurile de la aceste instalații sînt arse și convertite în HCl și gaze inofensive. Acidul clorhidric pus în libertate este returnat în proces ca acid de 18%, 36%, sau 100% (anhidru).

6. *În S.U.A. compania Dryflo Separators a pus la punct un procedeu de recuperare a cuprului și a aluminiului din fragmente de cabluri, printr-o tehnologie uscată și fără poluarea mediului.*

O fabrică mare, de peste 100 000 t/an fragmente a fost instalată la New Jersy de către Metals Refining Co.

Procedeul Dryflo asigură o recuperare a metalului cu peste 99% printr-o metodă uscată care evită arderea izolației de cauciuc sau plastic. Acest fapt previne emisia de ceață, miros și fum de gaze nocive (HCN, HCl și fosgen).

Se afirmă că sistemul are aplicații într-o serie de procedee de separare „uscată" a mineralelor.

7. Pe linia rezolvării crizei de energie din S.U.A., o serie de societăți au întreprins studii de fezabilitate privind utilizarea metanolului la obținerea gazelor naturale sintetice (SNG). În acest sens, gazele naturale din Africa de Nord sau Orientul Mijlociu urmează a fi transformate în metanol în fabrici imense, care apoi, transportat în recipienți convenționali, să fie convertit — acolo unde este necesar- în gaz natural sintetic, după procedeul Gas Conncil CRG.

Humphrey § Glasgow a publicat recent un studiu privind costurile de fabricație care sugerează că metanolul prezintă avantaje reale în comparație cu transportul gazelor naturale lichefiate sau a gazelor naturale sintetice obținute din produse nafta.

Aceste date sînt înscrise în tabelele 1 și 2.

Tabela 1

COSTURILE CAPITALE PENTRU O UNITATE CARE SĂ PRODUCĂ 370.10^{-9} Btu/zi
(în mil. lire)

	Gaze naturale lichefiate	Gaze sintetice din produse nafta	Gaze sintetice din metanol
Instalații	140	50	170
Depozitare, amenajări port	85	20	70
Recipienți	225	—	—
Total:	450	70	240

Tabela 2

COSTURILE DE PRODUCȚIE A GAZULUI (US/mil. Btu).

	Gaze naturale lichefiate	Gaze sintetice din produse nafta	Gaze sintetice din metanol
Gaz natural (10 c/mil. Btu)	12,0	—	16,2
Catalizatori și chimicale	—	2,0	3,0
Nafta (90 c/mil. Btu)	—	95,0	—
Manoperă, etc. (4% din capital)	6,7	2,1	7,1
Transport cu vapoarele	3,8	—	15,2
Costuri de prelucrare	22,5	99,1	41,5
15% din valoarea capitalului	50,0	7,8	26,6
Total costuri producție:	72,5	106,9	68,1

În cazul metanolului calculele s-au făcut pe baza unei capacități ipotetice de 20 000 t/zi metanol fabricat în patru instalații paralele identice ce lucrează cu un randament de 95%. Această capacitate reprezintă 70% din producția mondială a anului 1972.

8. Societatea finlandeză Kemira Oy a studiat și pus la punct un procedeu de valorificare în industria îngrășămintelor complexe a acidului sulfuric diluat cu 15—30% H_2SO_4, rezultat la spălarea gazelor reziduale de la arderea sulfurilor metalice.

Procedeul este aplicat în instalația industrială din cadrul Combinatului de îngrășăminte complexe de la Kokkola — Finlanda ce funcționează în bune condițiuni din decembrie 1970.

Aici se utilizează zilnic 40—50 t acid calculat ca 100% (3% din producția totală de acid sulfuric) pentru fabricarea îngrășămintelor complexe 15—20—15, 10—20—10 și 7—24—14.

La absorbția gazelor reziduale de SO_2 și SO_3 din industria metalurgică, alături de acidul sulfuric în soluție se mai reține și 1% SO_2, 10—20 gr/l compuși de fier solubili, 1—2 gr/l cloruri, precum și 1—10 gr/l corpuri solide formate în principal din oxizi de fier și cantități mici de compuși de seleniu, zinc, arsen, cupru, nichel, cobalt și calciu.

Acești acizi diluați pot fi folosiți la fabricarea superfosfatului simplu, dar cum producția acestuia pe plan mondial se diminuează, această variantă de prelucrare nu mai poate fi luată în considerație.

O altă cale de prelucrare a acestora, practicată în Europa și Japonia, urmărește recuperarea fierului solubilizat prin evaporare-cristalizare. Cum îndepărtarea sulfatului feros nu se poate realiza 100%, acesta produce mari dificultăți în proces. În plus, trebuie folosite oțeluri speciale, cu conținut de crom, nichel, cupru și molibden, rezistente la coroziune.

În procedeul Kemira Oy, acidul rezidual este mai întîi limpezit prin decantare, după care este amonizat într-un reactor de construcție specială la pH = 3—4 și la temperatura de 115—1200C. Ca agent de neutralizare se folosește o soluție de NH_3—NH_4NO_3 precum și soluția rezultată la absorbția gazelor amoniacale din secția de îngrășăminte complexe.

În continuare, soluția de sulfat de amoniu — azotat de amoniu este neutralizată la pH = 6—7, după care este concentrată într-un sistem de evaporare în trei trepte pînă la un conținut de solide de 70—75%, uneori 80%, în funcție de sortul de îngrășămînt la care se folosește ulterior. Cantitatea de apă evaporată în instalația industrială amintită este de 15 t/h.

Evaporatoarele sînt confecționate din oțel special tipul SIS 2340 și sînt astfel concepute, încît spălarea unuia se poate realiza fără a scoate din funcțiune pe celelalte. În cei doi ani de funcționare nu au fost probleme legate de coroziune. Se afirmă că utilizînd acest acid la fabricarea îngrășămintelor nu s-au constatat greutăți la fabricarea acestora.

Conținutul de fier al produsului 15—20—15 este de 0,6% față de 0,3% în cazul metodei convenționale. Acest lucru are ca urmare reducerea solubilității în apă de la 93% la 88—89%, ceea ce corespunde cu necesitățile agriculturii din Finlanda.

Datele economice de exploatare arată că anual se cheltuiesc 65 000 lire, dar în același timp se economisesc 60 000 lire față de varianta de prelucrare a acizilor reziduali prin concentrare-cristalizare.

★

În Statele Unite, în cadrul Centrului de cercetări medicale al Universității din New York a fost testat cu succes un inactivator chimic, care să prevină intoxicarea cu plumb în vopsitorie. Acesta constă din două părți acid etilendiamintetraacetic (EDTA) și o parte dimercapto-l-propanol și poate fi introdus în latexul de vopsea.

★

După studiile intreprinse de Stanford Research Institute, pagubele aduse fabricilor și recoltei, datorită poluării aerului, se ridică anual în S.U.A. la 132 mil. dolari. Valoarea recoltei distruse este apreciată la 85,5 mil. dolari, ceea ce reprezintă 0,5% din valoarea totală a producției agricole a Statelor Unite. Efectul nociv asupra producției de citrice este evaluat la 28 mil. dolari.

Restul de 46,5 mil. reprezintă pagube aduse fabricilor prin distrugerea clădirilor și părților ornamentale.

★

Societatea Dow a început producția la scară semiindustrială a unui nou monomer și anume clorura de vinilbenzil. Acest nou produs cu caracter difuncțional conduce la polimerizări multiple.

Materialul poate fi utilizat la rășinile schimbătoare de ioni, polimeri cu conductibilitate electrică, floculanți, polimeri solubili în apă etc.

★

Conform raportului întocmit de ARC-Coal Process din S.U.A., acetilena poate fi fabricată din cărbuni la un preț comparabil cu cel realizat prin procedeele clasice care pornesc de la petrol și gaze naturale.

De asemenea, acetilena obținută din cărbune poate fi competitivă la preț și cu etilena fabricată din petrol și gaze naturale, atunci cînd este utilizată ca materie primă la obținerea clorurii de vinil.

★

Cercetătorii de la Universitatea din Chicago au pus la punct o metodă de determinare rapidă a plumbului din vopsele aplicînd o tehnică nouă de spectrofotometrie cu absorbție atomică.

Timpul de realizare a analizei este redus de la două ore la o jumătate oră putîndu-se detecta din lacuri și vopsele cantități mai mici de 5 p.p.m. plumb și 0,1 p.p.m. cadmiu.

★

În India, Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, a pus la punct o nouă metodă de fabricare a carbonatului de potasiu. Clorura de potasiu soluție este trecută peste o rășină schimbătoare de

ioni care apoi se elueazã cu o soluţie de carbonat de amoniu.
Din proces rezultă pe lîngă carbonatul de potasiu produs finit şi o soluţie reziduală ce conţine clorură de amoniu şi clorură de potasiu. Prin evaporarea acesteia se poate obţine un îngrăşămînt cu 14,5% N şi 28% K_2O.
Odată cu aplicarea la scară industrială a acestei metode de fabricaţie producţia rezultată poate acoperi necesarul, reducîndu-se astfel importul care în momentul de faţă se ridică la 10 000 t/an.

★

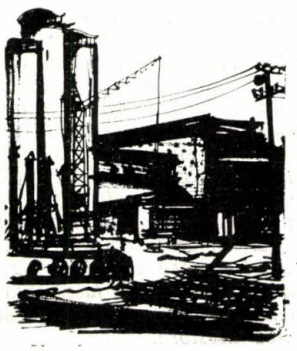
În Republica Federală Germania a început comercializarea foliilor de borgrafit flexibile cu un pronunţat efect de ecranare a radiaţiei de neutroni. Foliile au o grosime de cîteva zecimi de milimetri şi sînt rezistente pînă la temperaturi de 2 000°C. Capacitatea de reflexie a radiaţiei termice este asemănătoare cu cea a foliei „Sigraflex".

★

Pe piaţa internaţională au apărut două sortimente noi de oxid de magneziu tehnic cu greutate volumetrică mică, şi anume de tip 212 (deosebit de uşor) şi 251 (uşor). Noile produse sînt fabricate de către „Saline Lüneburg und Chemische Fabrik", Lüneburg — RFG. Ele se caracterizează printr-o tendinţă de sedimentare în adeziv extrem de mică. Din cauza activităţii superficiale foarte mari, înglobarea oxidului de magneziu în adeziv se poate face atît cu moara cu valţuri cît şi prin flotaţie. Cei doi produşi au fost dezvoltaţi în mod special pentru adezivi policloroprenici. Adăugînd aceşti oxizi de magneziu se îmbunătăţeşte simţitor stabilitatea la depozitare a adezivilor.

★

Firma Chemie Degussa din Frankfurt fabrică marcaje rutiere din material plastic pe bază de metilacrilat cu folosirea răşinilor Degadur. Aceste răşini sînt combinaţii puţin vîscoase de acid acrilic sau metilacrilic şi polimeri dizolvaţi, care după adăugarea celui de al doilea component — de obicei peroxid de benzoil, se răcesc la 10—30°C.
Pentru marcaje rezistente pe şosele, se folosesc, în funcţie de condiţiile climaterice, Degadur 158 (ceva mai tare) sau Degadur 199 (mai flexibil).
Marcarea cu aceste produse se face fără grundare, direct pe asfalt sau beton.
Firma Degussa a pus la punct şi o maşină specială pentru marcat şoselele care se foloseşte în RFG, Franţa, Cehoslovacia, Spania şi SUA. Aceasta execută marcaje de 10—25 cm lăţime şi în orice lungime. Viteza medie de lucru este de 5 km/h, adică atît de repede încît folosirea răşinilor Degadur devine mai economică decît a termoplastului, care este cu 30—35% mai ieftin dar cu care nu se ating viteze mai mari de 2 km/h.



Am reținut pentru dumneavoastră

Dintr-o analiză a producției de pesticide pe plan mondial se desprinde faptul că aceasta a cunoscut de-a lungul istoriei trei etape importante, și anume:
— o primă etapă care se termină în jurul anului 1930 și care se caracterizează prin folosirea ca pesticide a unor substanțe minerale sau a unor extrase de produse naturale;
— cea de-a doua etapă care a început în anii de dinaintea celui de-al doilea război mondial și care se caracterizează prin folosirea de produse de sinteză organică, insecticidele clorurate de tipul DDT și HCH fiind, poate, produsele cele mai reprezentative ale acestei etape;
— cea de a treia etapă, care abia începe și care se caracterizează prin folosirea unor produse chimice sau a unor bacterii sau virusuri cu o activitate specifică mai intensă, lipsite de toxicitate pentru om, lipsite de remanență și care nu vor lăsa nici un fel de reziduu susceptibil să polueze mediul înconjurător.
Pesticidele cele mai importante folosite în prima etapă au fost, în principal, fungicide. Descoperirea proprietăților fungicide ale sulfului și apoi a zemei bordeleze, respectiv a unui amestec de sulfat de cupru și de var, a dus la extinderea rapidă a utilizării acestor produse. Apoi, prin descoperirea proprietăților insecticide ale arseniaților, a început și utilizarea acestora. Ca extrase naturale cu proprietăți insecticide s-au folosit nicotina, rotenona, pulberea de piretru etc.
Cea de-a doua etapă se caracterizează prin folosirea pe scară largă, așa cum s-a arătat, a produselor de sinteză organică, DDT-ul fiind considerat ca unul dintre produsele cele mai reprezentative. Lipsa de biodegradabilitate a acestui produs, faptul că el se acumulează în anumite alimente ingerate de om și faptul că la om se acumulează în țesăturile grase au făcut ca, în numeroase țări, acest produs să fie abandonat sau chiar interzis. Cu toate acestea, nu pot fi date uitării serviciile pe care le-a adus DDT-ul în anii celui de-al doilea război mondial, în combaterea răspîndirii tifosului exantematic, și în anii de după război, în combaterea malariei, a febrei galbene și a bolii somnului, ca efect al distrugerii insectelor purtătoare a acestor boli. Un bilanț sumar cu privire la rolul pe care l-a jucat DDT-ul în combaterea anumitor boli de dimensiuni sociale duce la concluzia că acest insecticid a contribuit la salvarea vieții a zeci de milioane de oameni.
O altă grupă de insecticide de sinteză caracteristică acestei etape o constituie carbamații de tipul Sevin-ului, precum și derivații organofosforici de tipul malationului.
În această etapă au mai apărut noi fungicide organo-mercurice și, în special, ditiocarbamații, noi ierbicide de tipul derivaților fenoxiacetici, ca, de exemplu: 2,4, D-ul și derivații de tip ariluree, ca, de exemplu, linuronul.
Dintre ierbicidele de tip triazinic trebuie menționată atrazina.
În această situație, industria chimică produce pe plan mondial peste 100 de substanțe active diferite cu acțiune pesticidă, care sînt puse pe piață în cîteva sute de forme condiționate.
Cu toată extinderea rapidă a consumului de insecticide, pe baza unui studiu recent al UNESCO rezultă că, pe plan mondial, în prezent 12% din recoltă se pierde anual datorită ciupercilor, 10% datorită buruienilor și alte 12% datorită insectelor, deci o pierdere totală de circa 34%. Pe de altă parte, din același studiu rezultă că, dacă s-ar opri utilizarea pesticidelor, pierderile anuale de recoltă ar reprezenta pe plan mondial 80% din volumul recoltei, și nu 34% cît reprezintă aceste pierderi în prezent.
Cea de-a treia etapă în folosirea și fabricarea pesticidelor începe abia acum și este de fapt o etapă a viitorului. Bioaletrina constituie un prim exemplu, el este un produs de sinteză, a cărui realizare este extrem de laborioasă și care are o activitate insecticidă foarte activă, fără a fi însă toxic pentru om. Alte produse sînt experimentate în prezent, activitatea lor fiind de natură hormonală. Dintre acestea, poate fi menționat hormonul juvenil, un produs natural, netoxic, care împiedică evoluția larvelor. De asemenea, se experimentează noi fungicide sistemice care pătrund în plante și circulă cu seva în tot corpul plantei. În această situație se găsesc benomilul, tiofanatul, sclexul și triarimolul, care acționează la doze de peste 100 de ori mai mici, în comparație cu fungicidele convenționale. O activitate de cercetare intensă, ce a început să dea rezultate practice, se desfășoară pe plan biologic. Pomii fructiferi au început să fie stropiți cu culturi de Baccilus Thurigiensis, ale căror spori au proprietatea că distrug omizile, fără a fi toxice pentru animale și pentru om. Pe aceeași linie, biologii și entomologii experimentează și utilizarea unor virusuri, un exemplu în acest sens fiind Viron H. Căile noi de cercetare pentru combaterea efectului dăunător al insectelor asupra recoltelor se axează și pe sterilizarea masculilor, pe folosirea unor atractanți sexuali, care separă masculii de femele, pe folosirea unor inapentanți care taie pofta de mîncare a insectelor etc.
Pe plan genetic, în paralel botaniștii studiază obținerea unor mutanți care să fie rezistenți la anumite maladii uzuale ale plantelor.
Nu trebuie trecute cu vederea nici perspectivele pe care le deschid în lupta contra insectelor folosirea feromonilor a substanțelor prin care insectele își transmit informații și cu ajutorul cărora dirijarea deplasării acestora spre anumite zone poate fi realizată organizat.
Studiile recente cu privire la lupta în perspectivă împotriva dăunătorilor agricoli au dus la concluzia că această acțiune trebuie dusă prin integrare, adică prin utilizarea simultană a produselor chimice, biologice etc.
În scopul realizării acestui deziderat se preconizează înființarea unor stațiuni de observație și avertisment, care urmăresc evoluția diferiților dăunători și stabilesc momentul cînd trebuie intervenit și produsul cu care trebuie intervenit. În general, pe viitor se preconizează a se acționa, după specific, cu mai multe substanțe deodată. Astfel, pentru combaterea unei invazii de insecte se pot separa cu ajutorul unor sexatractanți masculii și concentra pe o suprafață foarte restrînsă, unde pot fi distruși cu ajutorul unor insecticide de contact. În domeniul protecției plantelor, cercetările nu se limitează la combatearea actualelor boli. Se urmărește cu multă atenție apariția unor noi boli, ca basteriozele și virozele, și se caută noi substanțe pentru combaterea acestora. Aceste substanțe vor trebui să îndeplinească condiții noi din ce în ce mai grele în ceea ce privește poluarea mediului înconjurător. Oricum, noile produse avînd o activitate biologică mai intensă și mai specifică, tonajul producției de pesticide nu va crește proporțional cu gradul de răspîndire a utilizării lor, valoarea de întrebuințare, respectiv activitatea lor biologică, crescînd simțitor.

Poziția industriei chimice în cadrul industriei țărilor vest-europene rezultă din următoarele date recent publicate:
— volumul producției globale a industriei chimice a acestor țări a atins 230 miliarde franci francezi, sumă ce reprezintă circa 12% din volumul producției globale a industriei prelucrătoare;
— numărul total al salariaților industriei chimice a atins în cele 12 țări vest-europene 1 989 695 persoane;
— exportul de produse chimice al acestor țări a atins 80 miliarde franci francezi, volumul exportului acestor produse reprezentînd următoarea pondere în volumul total al exportului:

Belgia	12,51%
Danemarca	6 %
R. F. Germania	14,4%
Franţa	9,4%
Anglia	9,7%
Norvegia	10,6%
Suedia	4,1%
Olanda	15,9%
Finlanda	4,3%
Austria	11,7%
Italia	6,9%
Elveţia	21,2%

Industria chimică ocupă unul dintre primele locuri din punctul de vedere al indicelui de creştere anuală a producţiei în majoritatea ţărilor. În perioada 1962—1971, volumul producţiei a crescut, luînd ca an de bază 1962 = 100, după cum urmează:

Belgia	362,0
Danemarca	246,6
R. F. Germania	208,8
Franţa	328,50
Anglia	200,00
Norvegia	207,00
Suedia	218,70
Olanda	271,40
Austria	227,85

În perioada 1963—1970, indicele de creştere anuală a producţiei industriei chimice este mai mare decît cel al întregii industrii, aşa cum rezultă din cifrele de mai jos, cu excepţia Norvegiei:

	Industria chimică, %	Intreaga industrie %
Belgia	9,90	4,30
R. F. Germania	11,20	6,30
Franţa	11,00	6,00
Anglia	6,80	3,20
Norvegia	5,90	6,40
Suedia	11,80	6,60
Olanda	16,30	9,80
Finlanda	10,60	7,30
Austria	10,80	6,30
Elveţia	12,70	5,20

Aceste dezvoltări se datoresc în principal sporirii fondurilor de investiţii acordate industriei chimice. În tabela ce urmează se indică în cîteva ţări vest-europene ponderea investiţiior industriei chimice în totalul investiţiilor acordate industriei prelucrătoare în anii 1963 şi 1968:

	1963, %	1968, %
Belgia	9,00	16,90
Danemarca	15,20	18,20
R. F. Germania	8,30	13,10
Franţa	7,00	5,70
Anglia	12,70	12,50
Olanda	14,40	15,70
Italia	11,20	10,40

Anhidrida ftalică a cunoscut în decursul anului trecut o nouă îmbunătăţire tehnologică, menită să reducă costul investiţiilor specifice. Este vorba de reactorul de oxidare a xilenului cu catalizator în strat fix, la care tipul clasic cu generatorul de abur inclus în baia de săruri topite din interiorul reactorului şi cu agitator pentru circulaţia sărurilor nu putea depăşi 6 000 t/an. Reactoarele de 14 000 t/an, construite după concepţia BASF, au recurs la răcirea exterioară a sărurilor şi dispuneau de 9 000 ţevi pentru catalizator. Anul trecut, firma vest-germană Rheinstahl a proiectat şi experimentat un nou tip de reactor cu fascicul tubular care are, de asemenea, o circulaţie exterioară de săruri pentru preluarea căldurii de reacţie şi care are o construcţie mult mai simplă. Acest nou tip de reactor se poate monta în instalaţii existente în condiţii de temperatură de pînă la 550°C. Prima inovaţie importantă la acest reactor este placa-suport a catalizatorului la partea de jos a ţevii. Ea are forma unui inel, din care lipseşte un mic segment. Ambele capete ale plăcii au găuri în care se introduce o sculă specială care le apropie, permiţînd astfel introducerea plăcii sau scoaterea ei din ţeavă. Sistemul ales permite montarea acestei plăci oriunde de-a lungul ţevii şi nu provoacă o pierdere a presiunii gazelor la trecerea lor prin această placă. Peste acest suport se pune un strat subţire de împletitură din oţel inoxidabil, şi apoi ţevile se umplu cu catalizator. Sistemul de umplere a ţevilor este o altă inovaţie ce caracterizează noul reactor. Un dispozitiv cu 30—50 de tuburi flexibile debitează cantităţi egale în fiecare ţeavă a reactorului, într-un ritm care permite umplerea unui reactor cu 10 000 ţevi într-un singur schimb, în comparaţie cu 2—3 săptămîni cît dura umplerea unui astfel de reactor în condiţii obişnuite. Catalizatorul folosit este, de asemenea, nou. Se afirmă că el poate fi utilizat timp de peste trei ani, dar cu un randament cu 3—4% mai mic decît cel mai activ cunoscut, şi anume cel BASF. Cu toate acestea, noul catalizator funcţionează în condiţii mai economice decît catalizatorul BASF. Astfel, în timp ce catalizatorul BASF necesită un ortoxilen cu un conţinut minim de 98%, noul catalizator poate funcţiona cu un ortoxilen de 90% conţinînd fracţiuni grele şi apă. De asemenea, noul catalizator poate folosi ca materie primă şi naftalina, fără să necesite modificări în condiţiile de funcţionare a instalaţiei. Gazele de reacţie sînt introduse în reactor pe la partea superioară şi evacuate pe la partea inferioară. Sărurile topite sînt introduse în reactor pe la partea inferioară şi evacuate pe la partea superioară. În ceea ce priveşte reglarea condiţiilor optime de funcţionare, în procedeul BASF instalaţia se reglează, reglînd temperatura cu ajutorul debitului variabil de săruri de răcire. Noul reactor este condus prin reglarea automată a raportului dintre reactanţi. Excesul de hidrocarbură în amestecul de gaze este limitat astfel la 0,1—0,3%, faţă de 2—3% cît este în celălalt procedeu.

Noul sistem constructiv permite realizarea de reactoare cu pînă la 16 000 ţevi fiecare, echivalente la o producţie de 25 000 t/an anhidridă ftalică pe reactor. Astfel de reactoare se montează pe platforme de vagoane de cale ferată, permiţînd astfel deplasarea lor în ateliere pentru revizie, în locul montării unor macarale mari.

Conform precizărilor date de constructor, acesta este primul reactor pentru anhidridă ftalică prevăzut la intrarea şi ieşirea gazelor din reactor cu dispozitive de întîrziere a propagării flăcării.

În cazul unei instalaţii cu o capacitate de producţie de 15 000 t/an anhidridă ftalică, costul reactorului, al rezervorului de săruri topite, al dispozitivului de recirculare, al generatorului de gaze reacţionate şi al dispozitivelor automate de reglare şi control este de 900 000 dolari, faţă de 2 mil. dolari cît costă o instalaţie BASF cu o capacitate similară. Se afirmă că cheltuielile de operare sînt similare cu cele realizate în procedeul BASF, dar punerea în funcţiune se face mai repede, iar întreţinerea este mai uşoară.

Nu a trecut mai mult de un deceniu de cînd „modernele" reactoare de anhidridă ftalică cu o capacitate de 3 000 t/an constituiau o performanţă. Astăzi, opt astfel de reactoare, cu un număr tot atît de mare de aparate de măsură şi control şi cu 4 suflante, sînt în întregime înlocuite cu un singur reactor, echipat cu o singură suflantă şi cu un singur set de aparate de măsură şi control. Reducerea substanţială a investiţiei specifice face ca preţul anhidridei ftalice să tindă spre o reducere, care se va reflecta şi în preţul plastifianţilor, o dată cu construirea unor noi instalaţii de anhidridă ftalică.

Metodele de combatere a poluării mediului înconjurător îmbracă forme dintre cele mai variate şi constituie o preocupare a tuturor subramurilor industriei chimice din majoritatea ţărilor industrializate. După frecvenţa tot mai mare cu care aceste informaţii apar în publicaţiile de specialitate, rezultă că problema combaterii poluării ocupă o pondere tot mai mare în activitatea de cercetare-dezvoltare. În continuare se expun cîteva dintre procedeele recent publicate.

— În prelucrarea sulfurilor metalelor sulfuroase, procedeele hidrometalurgice prezintă, în comparaţie cu procedeele pirometalurgice, tot mai mult interes, datorită faptului că pe această cale se elimină emisiunile de bioxid de sulf şi de praf. Principala cauză care a întîrziat pînă în prezent extinderea procedeelor hidrometalurgice a fost coroziunea utilajelor provocată de folosirea unor acizi tari, concentraţi, la atacul sulfurilor. În S.U.A., societatea Anaconda a construit o instalaţie de 36 000 t/an cupru folosind un procedeu hidrometalurgic, denumit procedeul Arbiter. Procedeul constă din tratarea minereului de cupru fin măcinat cu o soluţie de amoniac, la temperatura şi presiunea obişnuită. Cuprul dizolvat în soluţie amoniacală este supus unei extracţii cu un solvent organic, din care cuprul este extras cu ajutorul unui electrolit acid. Din acesta, cuprul metalic este obţinut prin electroliză. Rezultatele bune obţinute prin acest procedeu permit extinderea experimentării lui şi la recuperarea nichelului a altor metale neferoase. Un alt procedeu hidrometalurgic pentru extracţia nichelului a fost pus la punct de o altă firmă nord-americană — Republic Steel Corp. În acest procedeu, minereul este tratat cu acid, iar nichelul extras este separat cantitativ prin cimentare cu pulbere de fier, la presiuni şi temperaturi ridicate. Feronichelul astfel obţinut este separat magnetic, iar nichelul de înaltă puritate poate fi obţinut prin reducere, fierul rămas fiind reciclat.

Alte firme au elaborat procedee hidrometalurgice axate pe extracţia metalelor neferoase cu soluţii acide conţinînd clorură ferică. Şlamul astfel obţinut este introdus în compartimentul anodic al unei celule cu diafragmă, de unde metalul este solubilizat în continuare. După solubilizare, suspensia rezultată este separată într-un ciclon din care produsele solide sînt reintroduse la solubilizare, iar sulful este separat apoi prin decantare. După o filtrare finală, soluţia este trecută printr-o celulă electrolitică, unde cuprul, aurul, argintul şi bismutul sînt depozitate în spaţiul catodic sub forma unei pulberi, datorită densităţii ridicate de curent folosit la electroliză. Soluţia parţial epuizată la electroliză este tratată cu fier fin măcinat, şi apoi cu zinc fin divizat, pentru a precipita ultimele urme de cupru, plumb, bismut, stibiu, arsen şi mercur. În final, zincul şi fierul sînt recuperate din soluţie prin extracţie cu solvenţi, şi apoi prin electroliză. Fierul este obţinut sub formă de clorură ferică, care este reciclată.

Sulful elementar obţinut prin decantare este separat, spălat cu apă şi apoi purificat prin topire şi filtrare, obţinîndu-se un sulf cu un conţinut minim de 99%.

— In procesul de fabricare a azotatului de amoniu, căldura de reacţie rezultată la neutralizarea acidului azotic cu amoniacul face ca apa de neutralizare să se evapore antrenînd vapori de acid azotic şi amoniac, precum şi de azotat de amoniu. Cantităţile degajate sînt suficient de mari pentru ca, dacă sînt răspîndite în atmosferă, să o polueze, iar dacă sînt condensate şi introduse în apă, aceasta să fie, de asemenea, poluată. Societatea Phillips Petroleum a pus la punct un procedeu de combatere a poluării mediului înconjurător, care se aplică la două instalaţii de azotat de amoniu. Aceasta constă în refolosirea vaporilor condensaţi ca apă de absorbţie la fabricarea acidului azotic din oxizi de azot. În acest sens, vaporii de apă ce se degajă de la neutralizarea acidului azotic cu amoniacul sînt trecuţi printr-un scruber, în care majoritatea particulelor solide sînt reţinute şi amoniacul nereacţionat este neutralizat. Vaporii necondensaţi în scruber sînt trecuţi printr-un schimbător de căldură cu fascicul tubular, unde are loc condensarea lor. Produsul condensat este trimis la un rezervor de depozitare, iar gazele necondensate — în principal bioxidul de carbon — sînt eliminate în atmosferă. Succesul operării acestui procedeu constă dintr-un control sever al *p*H-ului. În timp ce în reactorul de fabricare a azotatului de amoniu *p*H-ul trebuie să fie în jur de 5,0, în scruber *p*H-ul este 6,0, iar în rezervorul de depozitare a condensatului *p*H-ul este 7,0. *p*H-ul poate fi corectat prin adaosul unor mici cantităţi de acid azotic. În mod obişnuit, conţinutul în azotat de amoniu al condensatului variază între 1,5 şi 2,5%. Ca urmare, în afara faptului că se împiedică răspîndirea amoniacului şi a acidului azotic în atmosferă, aceşti doi reactanţi sînt valorificaţi.

Materialele plastice de tipul polietilenei, polipropilenei şi polistirenului folosite sub formă de ambalaje, devin după utilizare un deşeu greu de degradat. Ca urmare, s-au experimentat numeroase procedee de degradare şi valorificare a produselor rezultate prin piroliză. În aceast sens, în Japonia s-a construit o instalaţie de piroliză cu o capacitate de prelucrare de 36 t/zi, care produce 32 t/zi ulei, care are următoarele proprietăţi:

greutatea specifică 15/4°C	0,77—0,79
viscozitate (cst 50°C)	1,47
greutate moleculară medie	150
indice de brom mediu	57
putere calorifică superioară kcal/kg	11 000

Randamentul în ulei faţă de cantitatea de polimeri folosită este de minimum 90%. Procedeul constă din măcinarea şi topirea polimerilor destinaţi degradării şi din cracarea acestei topituri într-un reactor. Gazele rezultate sînt condensate şi trecute apoi printr-un separator. Lichidul rezultat este uleiul menţionat. Gazele necondensate care nu depăşesc 10% din cantitatea de polimeri introdusă în piroliză folosesc drept combustibil la încălzirea cuptorului de piroliză. O astfel de instalaţie costă 360 000 dolari şi, scăzînd din valoarea uleiului rezultat costurile anuale, rezultă un beneficiu net de 40 000 dolari/an.

Se preconizează extinderea utilizării acestui procedeu la degradarea şarjelor necorespunzătoare calitativ de la fabricile de polimeri, la degradarea deşeurilor provenite din canistre şi bidoane din polimeri, nereturnabile, precum şi la degradarea altor ambalaje nereturnabile, ca, flacoane butelii etc. Caracteristicile uleiului recuperat variază cu natura polimerului folosit şi cu temperatura de piroliză.

— Nici problema deşeurilor de cauciuc nu şi-a găsit o rezolvare satisfăcătoare pînă în prezent. Combustia acestuia degajă cantităţi mari de fum şi mirosuri dezagreabile care poluează atmosfera. Pînă în prezent, unicul procedeu industrializat era, ca şi în cazul materialelor plastice, piroliza, care permite în final obţinerea de butadienă. Firma Firestone a anunţat, însă, recent că în urma cercetărilor efectuate cu un grup de cercetători de la universitatea Rutgers a ajuns la concluzia că deşeurile de cauciuc obţinute de la anvelope pot folosi ca mediu de nutriţie pentru creşterea drojdiei de bere. De asemenea, aceeaşi firmă a experimentat introducerea deşeurilor de cauciuc în sol pentru îmbunătăţirea proprietăţilor acestuia, precum şi folosirea lor parţială la purificarea apei cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

— Grupul Dow — Chemicals a elaborat un procedeu de denocivizare a apelor reziduale saline conţinînd şi acid acetic prin clorurarea şi cataliza cu radiaţii ultraviolete, urmate de o oxidare, obţinînd clorură de metil şi bioxid de carbon. Pe baza rezultatelor obţinute, agenţia pentru protecţia mediului înconjurător din S.U.A. — E P A a subvenţionat acest grup cu 108 000 dolari, pentru extinderea metodei la acid glicolic, lactic, cloracetic, propionic şi butinic.

— În măsura în care utilizarea proteinelor din *n*-parafine pentru hrana animalelor prezintă efecte ecologice, măsurile luate recent în Japonia în această problemă se înscriu tot în această scurtă prezentare. Iată faptele: firma japoneză Dainippon urma să pună în funcţiune în luna aprilie o instalaţie pentru producerea proteinelor din *n*-parafine, cu o capacitate de 15 000 t/an şi cu o extindere la 60 000 t/an. Altă firmă, Kanegafuchi, urma să construiască o instalaţie similară. În luna februarie, ambele firme au anunţat că abandonează ideea fabricării de proteine din *n*-parafine. Alte firme japoneze care au intenţionat să treacă la fabricarea petroproteinelor, ca Asahi Chemical Industry şi Kyowa Hakko Kogyo, au renunţat, de asemenea, la intenţiile lor, deşi încă din anul 1969 Ministerul Sănătăţii din Japonia şi-a dat acordul asupra acestei fabricaţii, afirmînd că proteinele obţinute din *n*-parafine nu prezintă toxicitate atunci cînd ele sînt folosite ca hrană pentru animale.

Problema toxicităţii acestor proteine este legată de puritatea *n*-parafinelor folosite ca materii prime. *N*-parafinele obţinute pe scară industrială au o puritate ce nu depăşeşte 98%. Impurităţile care pot fi încorporate în drojdii sînt izoparafine, hidrocarburi naftenice şi hidrocarburi aromatice, iar printre hidrocarburile aromatice pot fi şi compuşi de tipul 3,4-benzopirenului, care este cancerigen. În probele de proteine realizate în Japonia s-au identificat cantităţi de ordinul a 0,5 părţi la miliard 3,4-benzopiren. Cercetările efectuate în anii 1970 şi 1971 de către Consiliul de investigaţii sanitare şi alimentare cu ajutorul centrelor medicale din cadrul universităţilor japoneze au dus la concluzia că în aceste proteine există extrem de mici cantităţi de substanţe toxice, care se pot acumula în anumite ţesuturi ale animalelor ce urmează a fi apoi mîncate de om. Faţă de această situ-

ație, problema petroproteinelor a fost pentru moment suspendată, și nu abandonată. Industriașii japonezi speră să îmbunătățească procedeele considerate acum doi ani ca puse la punct, și pe baza unor noi cercetări să treacă în viitorul nu prea îndepărtat la fabricarea de proteine, fie pornind de la *n*-parafine, fie de la alte materii prime de la care nu pot apărea în drojdia rezultată produse toxice.

Oricum, problema obținerii proteinelor din molecule simple cu ajutorul microorganismelor trebuie considerată ca decalată, deoarece în natură drojdiile și mucegaiurile se dezvoltă pe hidrați de carbon, și nu există nici un motiv care să împiedice formarea lor pornind, de exemplu, de la alcooli inferiori. Pe această linie nu apare deloc lipsită de interes calea pe care au mers numeroși cercetători de a folosi ca mediu de nutriție metanolul sau chiar metanul. Și, dacă într-un viitor apropiat este posibil ca metanul să nu poată fi folosit ca mediu de nutriție în condiții avantajoase din punct de vedere economic, biochimia moleculară va face probabil posibil acest lucru într-un viitor nu prea îndepărtat, cînd omul va cunoaște și reproduce condițiile apariției vieții pe pămînt.

Problema creșterii continue a consumului de energie și lipsa tot mai acută de rezerve sigure a devenit tot mai acută în țările capitaliste industrializate. În S.U.A., cercetările axate pe obținerea de gaze și hidrocarburi lichide din carbon au luat o mare amploare în ultimii ani și se poate afirma că problema gazului natural sintetic (S N G) este practic rezolvată, ținînd seamă de indicatorii tehnico-economici realizați. Oricum, acest gaz nu revine mai scump la consumator decît gazul natural lichefiat importat și transportat peste ocean. Dar în afara unor eforturi de proporții mari axate pe înlocuirea gazelor naturale și a derivatelor petroliere, ale căror rezerve au scăzut simțitor în S.U.A., în activitatea de cercetare și proiectare începe să se distingă tot mai mult un efort poate tot atît de susținut de îmbunătățire a tehnologiilor de fabricație a produselor, precum și a parametrilor funcționali a schimbătorilor de căldură. O serie de informații recent publicate scot în evidență cercetările ce se fac pentru îmbunătățirea randamentului termic al acestor utilaje.

Pe linia folosirii de noi utilaje menite fie să valorifice reacțiile exoterme din industria chimică, fie să reducă consumul specific de energie, exemplele sînt numeroase. Începînd cu amoniacul, la care folosirea compresoarelor centrifugale a dus la reducerea consumului de energie de la 700—800 la 15—18 kwh/t și terminînd cu procesele de oxidare a hidrocarburilor alifatice sau aromatice la aldehide sau acizi și care toate debitează energie calorică sau electrică în sistemul la care sînt racordate, marea majoritate a instalațiilor chimice în care au loc procese exoterme debitează energie.

Recent, unul din marii consumatori de energie, și anume aluminiul, a devenit posibil de fabricat printr-un procedeu mai economic, în care principala economie a constituie reducerea cu 30% a consumului de energie electrică. Procedeul actual, care este de fapt procedeul Bayer — Hall îmbunătățit, are mari neajunsuri, ca, de exemplu, obligativitatea folosirii bauxitei ca sursă exclusivă de alumină, poluarea apelor cu derivați fluorurați și alcalini, consumul mare de energie electrică și investiția specifică mare. Grupurile nord-americane ALCOA și AARC au pus la punct un nou procedeu care poate folosi ca materii prime atît bauxită, cît și caolina sau o altă argilă cu un conținut de 30—40% Al_2O_3. Argila este mai întîi calcinată, și apoi clorurată în prezența unui reducător de tipul cocsului. Din această fază, rezultă clorură de aluminiu, cloruri de fier și clorură de titan. În a doua fază are loc o condensare fracționată a vaporilor pentru separarea clorurilor metalice. Clorurile de fier pot fi transformate în oxizi cu recuperarea clorului. Tetraclorura de titan, care se prezintă sub formă lichidă, poate fi transformată în metal sau oxid. Tetraclorura de siliciu poate fi vîndută sau reciclată pentru a limita formarea tetraclorurii de siliciu din silice. Faza următoare constă din tratarea clorurii de aluminiu cu mangan, cu formare de clorură de mangan și aluminiu metal. În mod surprinzător, reacția aceasta decurge foarte repede la temperatura de 270°C. Clorura de mangan este oxidată cu formare de oxid de mangan și clor, care este reciclat. Conform unor estimări făcute de autorii procedeului, investiția necesară pentru o instalație de 1000 t/zi aluminiu poate fi redusă cu 35 pînă la 60% față de o instalație de o aceeași capacitate folosind procedeul Bayer Hall. Investiția specifică pe tonă/an de aluminiu prin noul procedeu variază între 500 și 850 dolari, față de 1 400 dolari prin procedeul Bayer Hall. Cheltuielile de exploatare sînt, de asemenea, mai reduse cu 20 pînă la 45% în comparație cu procedeul Bayer. Pentru o instalație de 1000 t/zi, cheltuielile de exploatare variază între 0,22 și 0,31 dolari/kg, față de 0,4 dolari/kg prin procedeul Bayer. În prezent se construiește un pilot care costă 2 mil. dolari și care va fi pus în funcțiune în al doilea semestru al anului viitor. Capacitatea de producție a acestui pilot este de 30 000 t/an.

În măsura în care acest procedeu, care este susceptibil, desigur, de îmbunătățiri, se va confirma în pilot, întreaga politică a metalelor se va schimba, întrucît țările lipsite de bauxită, dar bogate în argilă și cărbune, vor putea produce cantități mari de aluminiu la un preț de cost mai redus, extinzîndu-se astfel utilizarea lui.

În Anglia problema energetică nu are dimensiuni mai mici. În parlamentul britanic este supusă aprobării o lege prin care industria va fi subvenționată de stat pe următorii 5 ani cu 1,73 miliarde dolari. În ultimii ani, în țările vest-europene s-a manifestat tendința de orientare spre surse energetice mai ieftine și care necesită investiții mai mici, cum sînt țițeiul și gazele naturale. Pe baza unor estimări recente, zăcămintele de gaze naturale din Marea Nordului vor putea acoperi pînă în anul 1990 abia 15% din necesarul energetic al țărilor Pieței Comune. Producția de cărbune a țărilor Pieței Comune a scăzut în anul 1972 cu 8%, față de anul 1971. 13 mine cu o capacitate totală de peste 6,7 mil. t cărbune au fost închise. În R. F. Germania, scumpirea mîinii de lucru din industria cărbunelui a făcut ca în primele 9 luni ale anului 1972 să se importe peste 4,9 mil. t cărbuni. În cadrul Pieței Comune se discută, în prezent, redresarea industriei cărbunelui pentru a se acoperi prin resurse proprii în cît mai mare măsură necesarul energetic al acestor țări, care se apreciază că se va dubla în următorii 15 ani. În tabela următoare se indică necesarul de combustibil al țărilor Pieței Comune în anii 1980 și 1985 și consumul în anul 1970, exprimat în mil. t echivalente de cărbune.

	1970	1980	1985
Gaze naturale	89	285	355
Țiței din Marea Nordului	0	170	340
Lignit	33	38	37
Energie nucleară	13	105	235
Energie hidroelectrică	47	48	49
Cărbune și țiței importat	992	1179	1254

Din examinarea acestei tabele rezultă că în țările Pieței Comune urmează ca în viitorii 15 ani să se depună eforturi susținute ca, la o dublare a consumului total de combustibil, importul să nu crească cu mai mult de 30%, față de cel actual. În acest sens se vor dezvolta exploatările de țiței și gaze din Marea Nordului, precum și centralele termonucleare.

Această prezentare, făcută de altfel în numeroase reviste de chimie din străinătate, ilustrează una dintre condițiile grele în care trebuie să se dezvolte în perspectivă industria chimică. Cea de-a doua condiție este restrîngerea continuă a cantităților de noxe pe care industria chimică le poate răspîndi în mediul înconjurător. Aceste condiții, denumite de experții Asociației de cercetări de marketing chimic și de Asociația europeană de cercetări de marketing chimic ca vitrege, li se mai adaugă în perspectivă modificări importante în comerțul internațional cu produse chimice, datorită dezvoltării unor industrii chimice importante în țările socialiste și în țările în curs de dezvoltare din Africa și Asia.

La un congres ținut în februarie 1973 la New Orleans, în S.U.A., de către cele două asociații menționate, la care au participat și experți japonezi, s-au ajuns la concluzia că în deceniul actual, cu toată vitregia condițiilor, industria chimică va cunoaște pe plan mondial un ritm de creștere mult mai mare decît cel previzionat în trecutul apropiat. În această dezvoltare, indicii cei mai mari de creștere îi va cunoaște industria petrochimică și, în special, cea a polimerilor. Această dezvoltare este prevăzută în pofida faptului că prețul hidrocarburilor va crește în anii care urmează. Astfel, în anul 1975, costul energiei calorice pe țițeiului se va scumpi în 1975 de 3,5 ori, în raport cu cel al gazelor naturale din anul 1970 în S.U.A., iar costul țițeiului din Kuweit va spori în 1975 cu 70% față de anul 1968. În aceste condiții, etilena va costa 10,3 cenți/kg dacă este făcut din propan, și 10 cenți/kg dacă

Tabela 1

	Pentru petrochimie			Total consum din care:			Pentru petrochimie		
	1970	1980	1990	1970	1980	1990	1970	1980	1990
Total mondial:	110	250	490	2600	4400	6000	4,2	5,7	8,2
din care:									
Japonia	17	50	105	180	480	900	9,5	10,4	11,6
Europa de Vest	34	80	155	600	920	1350	5,7	8,6	11,5
S.U.A.	36	70	120	1030	1440	1600	3,5	4,9	7,5
Celelalte țări	23	50	110	790	1560	2150	2,9	3,7	5,1

este făcut din benzină, față de sub 6,6 cenți/kg cu cît s-a vîndut etilena pînă în ultimul timp.
Aceiași experți au apreciat că prețul de cost al amoniacului va spori cu 56% față de anul 1970, respectiv de la 25 dolari/t la 36 dolari/t ca urmare a creșterii costului materiilor prime de 2,3 ori.
Creșteri ale prețului de cost se întrevăd și în industria petrochimică. O parte din hidrocarburile aromatice vor proveni, probabil, din nou din cărbune, atît în S.U.A., cît și în Japonia.
Producția produselor chimice finite destinate altor sectoare se apreciază că va crește în mică măsură, datorită inovațiilor tehnologice, ca, de exemplu, fabricarea propilenglicolului din propilenă și apă, fabricarea directă a stirenului din etilenă și benzen, obținerea directă a fenolului din benzen, toate aceste procedee fiind axate pe catalizatori de paladiu.
Ponderea consumului de țiței, exprimat în procente din consumul total și în mil. t, pe perioada 1970—1990, este indicat în tabela 1.
Se întrevăd noi progrese și în domeniul reacțiilor enzimatice. Pe această linie se întrevede fabricarea fenolului din benzen, a metanolului din metan etc.
La nivelul anului 1980, se întrevede folosirea laserului drept catalizator selectiv într-o serie de reacții.
În ceea ce privește cauciucul sintetic, dinamica consumului acestuia se prevede a fi următoarea: în S.U.A. consumul va spori de la 2,138 mil. t în 1971, la 3,2 mil. t în 1980 și, respectiv, 3,66 mil.t în 1985. Ponderea cauciucului sintetic în consumul total de cauciuc va spori de la 78% în 1971 la 82% în 1985. În Japonia, consumul de cauciuc sintetic va spori de la 516 000 t în 1971 la 1,48 mil t în anul 1985. Ponderea cauciucului sintetic în consumul total de cauciuc va spori de la 64% în 1971, la 76% în 1985. În țările vest-europene consumul de cauciuc sintetic va spori de la 1,514 mil. t în 1971 la 3,96 mil. t în anul 1985. Ponderea cauciucului sintetic în consumul total de cauciuc va spori de la 62% în 1971 la 70% în anul 1985.
Fibrele sintetice vor cunoaște, de asemenea, o creștere spectaculoasă în următorii 15 ani. Pe plan mondial dinamica producției este următoarea în mii t.

	1972	1975	1985
Poliesteri	2420	3420	7300
Poliamide	2410	2920	4950
Acrilice	1240	1600	3100
Total	6070	7940	15 350

Producția de bumbac, care va cunoaște o creștere lentă, va avea în producția totală mondială de fibre o pondere de 38% în 1985, față de 52% în 1972, iar producția de lînă, care ocupa o pondere de 6% în 1972, va avea o pondere de 4% în anul 1985. Ponderea fibrelor celulozice în producția mondială de fibre va scădea de la 18% în 1972 la 14% în 1985, în timp ce ponderea fibrelor sintetice va spori de la 28% în 1972, la 47% în 1985. Dintre fibrele sintetice, cele poliesterice vor cunoaște indicele cel mai mare de creștere a producției. Se întrevede apariția unor noi tipuri de fibre poliamidice, precum și a unor fibre anorganice din oțel, aluminiu, grafit, precum și ceramice.

* * *

În Uniunea Sovietică, la Erevan, a început construcția unei fabrici de cloropren cu o capacitate anuală de 75 000 t. Instalația va intra în funcțiune în 1976 și va lucra după procedeul B.P. Chemicals International de clorurare a butadienei.
Constructorul general este Societatea Power Gas.

★

În S.U.A., la Belvidere — New Jersey, a fost dată în producție cea mai mare fabrică din lume de acid ascorbic cu o capacitate anuală de 10 000 t, care a costat 65 mil. dolari.
Prețul de cost al produsului este de 3 500 dolari/t.
Consumul anual de acid ascorbic al S.U.A. este de circa 8 000 t, restul fiind disponibil pentru export.

★

Polonia este cel mai mare producător de sulf din Europa. În anul 1971 producția de sulf mineral a fost de 5,5 mil. t, respectiv 2,7 mil. t. sulf elementar și 2,3 mil. t. acid sulfuric.
Exportul de sulf a crescut de la 241 000 t în 1965 la 1,4 mil. t în 1969, 2,1 mil. t în 1971 și respectiv 2,5 mil. t în 1972.

★

În curînd în Japonia la Ohtake urmează să intre în funcțiune instalația de regenerare a acidului sulfuric rezidual de la fabrica ea metilmetacrilatului. Prima de acest fel din Japonia, fabrica are o capacitate zilnică de 420 t și va lucra după procedeul Chemiebau Zieren.

★

În Africa de Sud la Phalaborwa a intrat în funcțiune în ultimul trimestru al anului 1972 o fabrică de acid sulfuric și ciment care folosește în întregime ca materie primă fosfagips deșeu de la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă. Capacitatea de producție este de 300 t/zi acid sulfuric concentrat și tot atîta ciment Portland de calitate superioară. Investițiile s-au ridicat la 16 mil. D.M. Constructorul principal a fost Krupp Chemieanlagenbau care a asigurat ingineria, a urmărit construcția și darea în funcțiune, în colaborare cu firma austriacă OSW căreia îi aparține procedeul.

★

În Uniunea Sovietică la Tashara, lîngă Novosibirsk este planificată construcția unui mare combinat chimic, care va prelucra anual 1,3 miliarde m³ gaze naturale. Producția de bază a acestuia vor fi îngrășămintele minerale, care vor satisface în marea majoritate necesarul Siberiei. Intrarea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul cincinalului în curs.

★

În Canada la Buckingham, Societatea Erco dezvoltă producția de clorat de potasiu cu 20% ajungînd astfel la 35 000 t/an, ca urmare a creșterii din ce în ce mai mult a necesarului de acest produs. Investițiile suplimentare se vor realiza în numai nouă luni.

★

La Wesseling în Republica Federală Germania a

intrat în funcțiune instalația de cracare construită de Societatea Linde. Aceasta va produce 450 000 t/an etilenă, 220 000 t/an propilenă, 140 000 t/an butadienă, aplicînd procedeul de recuperare a butadienei cu N-metilpirolidonă aparținînd Societății BASF și 360 000 t/an benzen prin piroliză.
Conform afirmațiilor făcute de Rheinische Olefinwerke, producția etilenei a început la numai 26 ore de la pornire.

★

În Cehoslovacia la Most, a început să producă o nouă fabrică de uree cu o capacitate anuală de 200 000 t. Fabrica construită de Societatea Dutch Continental Engineering, aplică procedeul Stamicarbon. Investițiile au fost de 30 mil. florini olandezi.

★

În S.U.A. la Bayport — Texas, Societatea Velsicol Chemical construiește o fabrică ce va produce un nou ierbicid denumit Banvel, la o capacitate anuală de 2700 t.
Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1974. Două instalații similare sînt planificate a se realiza și în Europa, din care una în Anglia, cu o capacitate cuprinsă între 1000—1400 t/an, ce urmează să producă în 1975.

★

În urma deciziei luate de Societatea Office Cherifien des Phosphates (OCP), firma Uhde urmează să fie constructorul principal al combinatului de îngrășăminte de la Safi-Maroc.
Conform proiectelor, aici urmează să se construiască fabrici de acid sulfuric, fosforic și fosfat monoamoniacal, al căror cost estimat se ridică la 200 mil. D.M.
Fabrica de acid sulfuric va avea o capacitate zilnică de 3000 t și va utiliza ca materie primă sulful elementar. Aceasta se va realiza și cu participarea întreprinderii Cekop din Polonia.
Instalația de acid fosforic de 1000 t P_2O_4/zi va lucra după procedeul Nissan.
O parte din acidul fosforic produs, va fi utilizat la fabricarea a 1200—1400 t/zi fosfat monoamoniacal (MAP) după procedeul Fisons, iar restul va fi disponibil pentru export.
Fosfatul monoamoniacal se va folosi în întregime în țară ca îngrășămînt, iar o mică parte pentru hrana animalelor.
Intrarea în producție a acestui combinat este prevăzută pentru sfîrșitul anului 1975.

★

În S.U.A. la Orenville — Ohio, Immont Corp. construiește un combinat de rășini sintetice care va costa 6 mil. dolari. Darea în funcțiune va avea loc în 1974.

★

În S.U.A. la Harbor Beach — Michigan este în construcție o fabrică de carboximetilceluloză cu o capacitate anuală de 7000 t.
Darea în funcțiune va avea loc la jumătatea acestui an. Cu noua unitate de producție Societatea Hercules căreia îi aparține fabrica devine una din marile producătoare de carboximetilceluloză.

★

La Avonmonth la începutul acestui an a început construcția unei fabrici de acid sulfuric cu o capacitate de 720 t/zi. Fabrica, care va intra în funcțiune la sfîrșitul verii anului 1974, va fi construită de către ISC Chemicals Ltd. Costul proiectului a fost estimat la 2,75 milioane lire sterline, din care cel puțin 300 000 lire sterline vor fi cheltuite pentru echipament de control al poluării. Sulful necesar fabricii de acid sulfuric va fi importat pe cale navală prin portul de la Avonmouth. Această fabrică, a cărei construcții se bazează pe același proiect ca altele construite recent în Anglia, va satisface în întregime necesitățile ISC și va înlocui importul.

★

La Shuaiba, Kuwait, se construiește în momentul de față cea mai mare fabrică de desalinizare din lume. Fabrica va avea o capacitate de 112 500 m^3 apă proaspătă pe zi și este construită de către Société Alsthom, Saint Ouen, Franța. Ea va cuprinde 5 unități de distilare a apei de mare, fiecare cu o productivitate de 22 500 m^3 de apă proaspătă pe zi. Ca material de construcții se utilizează în cea mai mare măsură aliaje de nichel; se vor folosi aprox. 300 t de nichel sub formă de cuprunichel pentru țevile schimbătoarelor de căldură, fontă cu nichel pentru pompe și aliaj Ni—Cu 70/30 pentru condensatoare.

★

La Schweizerhalle — Elveția a intrat în funcțiune o nouă instalație de electroliză a clorurilor alcaline combinată cu o fabrică de acid clorhidric. Instalația a fost proiectată și construită în întregime de către „Friedrich Uhde GmbH", Dortmund. Construcția ei a necesitat doi ani. La proiectarea instalației s-a ținut cont de mărirea ulterioară a capacității.
Instalația cuprinde următoarele: celulele de electroliză cu redresoare, secția de preparare a saramurii, secțiile de uscare, compresie și lichefiere a clorului, secția de prelucrare a NaOH și H_2, precum și sinteza HCl cu două cuptoare de sinteză. Protecția mediului este asigurată de o instalație care îndepărtează clorul din aer.
Uzina cuprinde 18 celule de tipul 130—110 M, care sînt prevăzute cu anozi metalici (DSA). Încărcarea instalației fiind 92 kA, se produc zilnic 50 t clor, din care 35 t/zi se utilizează la sinteza HCl și 15 t/zi se lichefiază.

★

Japonia va livra în R. P. Chineză o instalație de etilenă în valoare de 13,5 miliarde yeni, care va fi finanțată de către banca de export-import niponă. Acest credit oferit Chinei de către banca de export-import niponă este prima afacere de acest gen din ultimii nouă ani. Creditul se acordă la o dobîndă de 6% și va fi returnat în decurs de cinci ani.
Fabrica, care pe lîngă cele 300 000 t/an etilenă, produce și 45 000 t/an butadienă, va fi livrată de către Toyo Engineering și Toyo Bussan.

★

Firma „Herbol GmbH", Köln, oferă noi produse de acoperire pentru interioare din mase plastice cu denumirea comercială Herbol-3-Color. Noul produs poate fi diluat cu apă și are un efect policrom. Cele 7 culori de bază, galben, ocru, brun-roșcat, verde, albastru, negru și alb pot fi amestecate în orice proporție. Materialul este rezistent față de șoc și zgîriat, insensibil față de acizii diluați, alcalii și detergenți de uz casnic. Această acoperire de mase plastice poate fi aplicată prin stropire uniformă și neuniformă și prin rulare. Suprafața astfel tratată poate fi atinsă după 8—10 ore; după 12 ore de la prima aplicare mai poate fi aplicat încă un strat. După 24 de ore acoperirea este uscată și după 7 zile complet întărită.

★

Producția niponă de cerneluri de tipar se ridică la 173 491 t/an (1970). Astfel, Japonia este al doilea producător de cerneluri de tipar din lumea vestică cel mai mare producător fiind S.U.A. și pe al treilea loc situîndu-se R.F.G. În perioada 1967—1970 producția niponă în acest domeniu a crescut în medie cu 11% pe an. Valoarea acestei producții a atins în 1970 aprox. 121 mil. dolari, din care 85% aparțin unor întreprinderi mari, dar puține la număr.
Aproape întreaga producție de cerneluri de tipar este consumată în țară, doar 2% se exportă. Cea mai mare parte se exportă în țările din sud-estul Asiei (3 043 t în 1970). De asemenea importul de cerneluri de tipar este foarte redus: în 1970 s-au importat doar 159 t (114 t din S.U.A., 28 t din Anglia, 11 t din R.F.G.)

★

Societatea spaniolă Energia e Industrias Aragonesas din Madrid a lansat o comandă Societății Uhde privind echiparea unui vapor cu instalațiile necesare transportului oceanic a 1000 t clor lichid.
Primul transport va avea loc în primăvara anului 1974.

★

În Republica Populară Democrată Coreană la Sulbi se va construi o fabrică de amoniac care va produce pe două linii de fabricație identice 800 t/zi amoniac folosind ca materie primă produse nafta și una de uree granulată pentru îngrășăminte, de capacitate 2×600 t/zi. Investițiile în valoare de 165 mil. D.M. se realizează în colaborare cu firma Uhde din R.F.G. și Simmering Graz Panker — Austria.

• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Proprietăţi spectroscopice ale azoderivaţilor organici. Azoderivaţii sînt caracterizaţi printr-o stare electronică $^1(n, \pi^*)$ joasă, corespunzînd unei benzi de intensitate redusă şi lungime de undă mare în spectrul de absorbţie. Cuplări ale acestei stări cu alte stări joase sînt sursa fenomenelor spectrale caracteristice, cum ar fi lipsa de structură a benzii azo, tendinţa de a prezenta fluorescenţă a aproape tuturor azocompuşilor.
Sînt analizate pe larg bazele teoretice, caracteristicile spectrale aparte ale azoderivaţilor, stările electronice ale acestor compuşi etc.
Lucrarea are 94 de referinţe bibliografice.

Rau, H., Angew. Chem., **85**, nr. 6, mart. 1973, p 248–258.

Utilizarea rezonanţei protonice pentru cercetarea complexonilor. Se prezintă o sinteză a datelor de literatură existente, asupra cercetărilor de protonare şi formare de complecşi ai ionilor dia- şi paramagnetici ai unor metale (Li, Ca, Sr, Ba, Na, Co, Mg, Hg etc.) cu complexoni. Se face o sistematizare şi generalizare a datelor obţinute cu privire la cercetarea echilibrului şi cineticii formării complecşilor, precum şi la cercetarea structurii acestora. Sînt prezentate spectrele caracteristice ale rezonanţei magnetice protonice a complexonilor şi complecşilor acestora cu metal, caracteristicile cantitative obţinute pe baza acestor spectre (defazaj chimic, constante de interacţiune spin-spin, constante de stabilitate, constante de viteză a reacţiilor etc.
Articolul are 99 de referinţe bibliografice.

Kostromina, N. A., Usp. Him. **42**, nr. 4, apr. 1973, p. 585–614.

Studierea învelişului hidratat al oxidului de aluminiu fluorurat folosind metoda spectroscopiei în I.R. Modificarea oxidului de aluminiu cu compuşi halogenaţi duce la accentuarea proprietăţilor catalitice — efectul cel mai însemnat observîndu-se în cazul compuşilor cu fluor.
Scopul lucrării constă în studierea, prin metoda spectroscopiei în I.R. a stării moleculelor de apă şi ionilor de hidroxil, adsorbite pe suprafaţa oxidului de aluminiu fluorurat.
Se arată că pe suprafaţa probelor de γ-Al_2O_3 fluorurate (din izopropilatul de aluminiu) se găsesc molecule de apă, legată prin legături de hidrogen, precum şi molecule de apă legate coordinativ şi care se menţin pe suprafaţă pînă la 600°C. Fluorurarea suprafeţei oxidului de aluminiu (6—7% F) nu duce la înlocuirea totală a grupelor hidroxil cu fluor. Grupele OH neînlocuite se îndepărtează de pe suprafaţă la 600°C. Se presupune că promotorii de centrii protonici pe suprafaţa oxidului de aluminiu fluorurat sînt moleculele de apă legate coordinativ.

Ciukin, G. D., Antipina, T. V. şi Kirina, O. F., J. Fiz. Him **47**, nr. 4, apr. 1973, p. 846–851.

Noţiunea de reactivitate şi semnificaţia relaţiilor izocinetice. Se defineşte noţiunea de reactivitate chimică şi se propun o serie de relaţii logaritmice prin care se poate exprima reactivitatea unui sistem în funcţie de constantele de echilibru şi temperatură. Se analizează din punctul de vedere al statisticii matematice problema relaţiilor izocinetice în diferite sisteme şi se prezintă ecuaţiile corespunzătoare. Se demonstrează că relaţiile izocinetice reprezintă un criteriu decisiv pentru aprecierea reactivităţii.

Exner, O., Chemické Listy, **67**, nr. 2, 1973, p. 135–158.

Cinetica oxiclorurării monoclorbenzenului. A fost studiată cinetica oxiclorurării monoclorbenzenului catalizată de $CuCl_2$—LiCl, la 200°C, urmărindu-se influenţa următorilor parametri ai procesului: durata, presiunea totală, mărimea catalizatorului şi concentraţia reactanţilor. S-a ajuns la concluzia că oxiclorurarea monoclorbenzenului începe printr-un mecanism bazat pe monoclorbenzen adsorbit şi oxigen adsorbit, cu formarea unui complex activat, care apoi reacţionează cu un complex cu clor, adsorbit, formînd diclorbenzen. Etapa determinată de viteză este formarea complexului — clorbenzen — oxigen, activat. Expresiile vitezei sînt în bună concordanţă cu datele experimentale. S-a stabilit că expresia vitezei de reacţie este dependentă de presiunile parţiale ale monoclorbenzenului şi oxigenului.

Altuglu, S. şi Roberts, R. W., Ing. Eng. Chem. Process, Des. Develop. **12**, nr. 2, apr. 1973, p. 160–164.

Influenţa inhibărilor de transport de masă şi de materie în particula individuală asupra cineticii catalizelor eterogene la gaze. Inhibările de transport de masă şi de materie în particule individuale cauzează o comportare diferenţiată micro şi macrocinetică la catalizele eterogene de gaze. S-a constatat cu ajutorul simulărilor cu computere a desfăşurării unor reacţii, că inhibările de transport de masă şi de energie în şi între particule pot fi caracterizate prin patru parametri nedimensionali. Relaţiile de viteză, macro şi microcinetice se deosebesc, atît prin constante cinetice modificate precum şi prin forma funcţiei matematice.

Hinger, K. Y. şi Blenke, H., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 8, apr. 1973, p. 517–522.

Experimentările industriale ale catalizatorului GKM în procesul de sinteză a amoniacului. Una din cele mai economice metode de intensificare a procesului de sinteză a amoniacului este mărirea activităţii şi rezistenţei catalizatorului.
S-au studiat comparativ doi catalizatori folosiţi la sinteza amoniacului: CA-1 (catalizator standard) şi GKM — atît în laborator, cît şi în instalaţii industriale. Rezultatele obţinute în laborator, care au arătat o activitate mai mare a catalizatorului GKM, au fost confirmate în instalaţiile industriale. Cercetările efectuate de două combinate chimice au dovedit justeţea folosirii catalizatorului GKM în industrie, utilizarea lui ducînd la o creştere a productivităţii agregatului cu 7% comparativ cu cazul în care se foloseşte catalizatorul CA-1, permiţînd o funcţionare constantă a coloanei la încărcări mari de gaz (108—113 mii m^3/h) şi temperatură scăzută în zona de cataliză.

Lacinov, S. S., Toroceşnikov, N. S., Lipinskaia, V. P., Serkova, E. F., Simulina, I. A., Garkuşa, V. V. şi Naimuşina, S. N., Him. Promîşl., nr. 4, apr. 1973, p. 291–293.

Modificarea activităţii catalizatorului de cupru folosit în sinteza metanolului. Sînt prezentate rezultatele obţinute la studierea activităţii catalizatorului de Cu—Al—Zn (SNM-1) folosit la sinteza metanolului.
S-a studiat modificarea activităţii catalizatorului proaspăt în diferite condiţii de efectuare a reacţiei (temperatură: 220—280°C; raport molar H_2:CO = 2,8 . . . 8,0; timp de contact 0,10 . . . 0,50 s). Pentru aprecierea modificării care are loc în catalizator după o perioadă lungă de exploatare, s-au studiat caracteristicile unor probe de catalizator descărcate dintr-un reactor adiabatic.
S-a studiat de asemenea modificarea activităţii catalizatorului SNM-1 după o perioadă de opt luni pe înălţimea stratului de catalizator.
Sînt prezentate röntgenograma şi aspectul la microscopul electronic al catalizatorului iniţial, precum şi a celui după opt luni de funcţionare — probele fiind luate din partea superioară, cea de mijloc şi cea inferioară a stratului de catalizator.

Ţîbina, E. N., Petrişceva, G. S., Cernîş, A. S., Semikina, L. E., Markova, A. S. şi Goroşko, O. N., Him. Promîşl., nr. 4, apr. 1973, p. 257–259.

INGINERIE CHIMICĂ

Determinarea datelor privind echilibrul gaz-lichid pe baza concentraţiilor şi a temperaturilor din coloana de distilare. Pe baza datelor experimentale care indică concentraţiile şi temperaturile dintr-o coloană de distilare de laborator, funcţionînd în condiţii de reflux total, au fost calculate o serie de date relativ la echilibrele gaz-lichid din perioada de funcţionare a coloanei. Metoda fa fost verificată pe un număr de cinci amestecuri binare cunoscute (benzen — *n*-heptan; *n*-heptan-toluen; tetraclormetan — benzen; acetat de etil-benzen; alcool etilic — 2-propanol).
Metoda descrisă este recomandată pentru obţinerea rapidă a datelor necesare pentru proiectarea coloanelor industriale.

Kondelik, P., Vyhnálek, O. şi Dušková, E., Chem. Prům. **23/48**, nr. 2, febr. 1973, p. 74–78.

Transportul de masă și amestecarea în reactoare cu coloană de bule — Evaluarea unui model în cascade după metoda relaxării. Modelele matematice pentru reactoarele gaz/lichid sînt interesante pentru o serie de reacții aplicate industrial.
Pentru reactoare cu coloană de bule, a fost stabilit un model în cascadă, care permite rezolvarea matematică a diferitelor probleme, ținînd seamă de reacții chimice de ordinul 1/2, 1 sau 2, transportul de masă între fazele gaz/lichid, reamestecări în ambele faze, modul de funcționare în contracurent, respectiv curent continuu. Parametrii de funcționare au fost luați din procedee industriale, alegîndu-se ca exemplu de reacți lente oxidarea cu aer a acetaldehidei, iar ca exemplu de reacții rapide, clorurarea dicloretanului. Randamente ridicate sînt realizabile numai cînd componentul gazos are bună solubilitate în lichid. Sînt discutați gradienții de concentrații în lichide bine amestecate.

Hartig, H., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 7, apr. 1973, p. 467–474.

Procedeul BF pentru îmbogățirea aerului în oxigen cu ajutorul unor site moleculare din cocs de huilă. Printr-un tratament specific, s-a obținut din huilă un cocs pentru site moleculare care poate fi aplicat la separarea oxigenului și azotului din aer. Spre deosebire de sitele moleculare zeolitice, la care acțiunea de separare se bazează pe adsorbția privilegiată a unui component, în cazul de față azot, la sitele moleculare din cocs, acțiunea de separare se bazează pe difuziunea diferențiată a moleculelor de azot și de oxigen prin porii foarte fini ai sitelor moleculare. Pe aceste proprietăți ale sitelor moleculare din cocs se bazează procedeul BF (Bergbau-Forschung) pentru obținerea oxigenului din aer. Printr-o tehnică simplă de modificare a presiunii, rezultă din aer gaze de producție cu pînă la 80% vol. oxigen, iar la conducerea procesului în două trepte, concentrația în oxigen poate fi mărită pînă la 98% vol.
Procedeul a fost aplicat industrial în trei instalații, producția maximă fiind de 1 200 m^3 gaz de producție/h, cu 50% vol oxigen. Umiditatea din aer nu influențează procesul de adsorbție, din care cauză nu este necesară o uscare prealabilă.
Cheltuielile de investiții și de energie sînt inferioare celor necesare la alte procedee.

Jüntgen, H. Knoblauch, K., Münzker, H. și Peters, W., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 8, april. 1973, p. 533–537.

Potențialul industrial al rafinării cromatografice. În ultimii ani s-au dezvoltat — din aparatura de laborator — tehnici de separare, prin cromatografie de gaz-lichid, cu aplicare la obținerea de produse de foarte înaltă puritate în industria farmaceutică, a reactivilor, a cosmeticelor și alimentară. S-au realizat coloane cu pînă la 1,2 m diametru și capacități de producție de circa 1000 t/an. Rezultatele se datoresc în primul rînd elaborării de sisteme mecanice perfecționate. S-au construit coloane circulare, care se rotesc mecanic pe suporți ficși. Problema principală a fost cea a etanșării. Ea a fost rezolvată păstrînd coloana fixă și rotind piesele de legătură. S-au utilizat ventile solenoide, iar, în locul unei coloane toroidale, fascicole circulare de tuburi, fiecare prevăzut cu legături de alimentare.
Aparatul a fost inițial verificat pentru separarea unui sistem de hidrocarburi halogenate, pe Chromosorb P, cu ulei de silicon DC 200/50 ca fază fluidă și aer ca gaz purtător. S-au obținut purități de 99,8% la o alimentare de 0,5 l/h.

Stevens, B., Proc. Engng., mart. 1973, p. 82–84.

Cauza coroziunii tijelor de supape prin garnituri noi de azbest și măsuri de prevenire. La folosirea unor garnituri noi cu azbest, s-au constatat deseori fenomene de coroziune, datorită contactului cu diferite aliaje metalice. Coroziunea tijelor de supape conduce la neetanșări și la o rapidă uzură a garniturilor și tijelor.
S-a constatat că asemenea coroziuni pot fi mult diminuate, dacă se îndepărtează componentele solubile din azbest. În special ionii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase s-au dovedit a fi prielnice coroziunii, pe cînd ionii de clorură nu au rol preponderent.
Aceste constatări conduc la concluzia unei alegeri atente a materialelor folosite. În caz contrar, trebuie luate măsuri de prevenirea coroziunii.
În privința protecției contra coroziunii, se cunosc două posibilități: fie o protecție prin intervenții în reacția de coroziune, fie o separare între materialul de construcție și agentul de coroziune. Astfel, ca măsură preventivă eficace se recomandă, între altele, alegerea unui oțel anticorosiv pentru confecționarea supapelor sau folosirea unor garnituri moi impregnate, de exemplu în PTFE.

Wesnigk, E., Werkstoffe, Korrosion, **24**, nr. 4, apr. 1973, p. 286–289.

Studiul structurii și compoziției de gaze ale unui strat protector pe oțel — carbon după un tratament cu o soluție 15% de MEA, saturată cu CO_2, cu sau fără adaos de $NaVO_3$ drept inhibitor. Există diferite păreri cu privire la influența monoetanolaminei (MEA) asupra procesului de coroziune la schimbătoare de căldură. Se recomandă uneori folosirea metavanadatului de sodiu, drept inhibitor, pentru întîrzierea coroziunii.
În lucrare, au fost efectuate studii cu microscopul electronic și electrografice pentru lămurirea structurii și compoziției de faze ale stratului de pasivizare, care rezultă la acțiunea inhibitoare a unei soluții apoase asupra unui oțel de MEA 15%, la o saturare activă, continuă cu CO_2.
Pasivizarea anodică în soluție fără inhibitor produse un strat protector care conține Fe_2O_3, γ-$Fe_2O_3 . H_2O$ și β-$Fe_2O_3 . H_2O$; la adăugarea de inhibitori, s-au mai identificat în plus Fe_3O_4 și $V_2O_4 . 3SO_3 . 16\ H_2O$. Rețeaua cristalină a acestui strat protector nu conține dislocații și manifestă bune proprietăți protectoare.

Ratschev, H. D. și Petrov, M., Werkstoffe Korrosion, **24**, nr. 2, febr. 1973, p. 123–127.

Izoterma de solubilitate a sistemului TiO_2—Cr_2O_3—SO_3—H_2O la 150°C. În vederea elucidării unor aspecte practice legate de obținerea bioxidului de titan pigment din minereuri ilmenitice cu conținut de crom, s-a cercetat sistemul $TiO_2 — Cr_2O_3 — SO_3 — H_2O$, în intervalul unor concentrații de 58—82% SO_3, la temperatura de 150°C. În domeniul cercetat se formează aceiași sulfați ca și în sistemul ternar $TiO_2 — SO_3 — H_2O$. Pe izoterma de solubilitate corespunzătoare unei concentrații de 62% SO_3 se formează soluții solide de compoziție determinată pe bază de sulfat de titanil și sulfat de crom, iar pe izoterma corespunzătoare unei cantități de 75% SO_3 se formează soluții solide pe bază de sulfat acid de titanil și sulfat de crom.

Sikorskaia, E. K. și Goroșcenko, I. G., Ucr. Him. J., **39**, nr. 4, apr. 1973, p. 322–327.

Extracția nichelului cu acidul di-2-etilhexilditiofosforic. S-a cercetat extracția nichelului din soluții clorhidrice cu soluții de acid di-2-etilhexilditiofosforic în decan, în funcție de următorii factori: concentrația de HCl, concentrația inițială a nichelului în faza apoasă; concentrația agentului de extracție în faza organică. Extracțiile s-au efectuat la un raport fază apoasă: fază organică de 1:1, la temperatura de 25±1°C, timp de două ore, sub agitare mecanică. S-a stabilit că extracția are loc prin schimb cationic, iar complecșii extrași în faza organică nu se polimerizează.

Kuzneţova, L. M., Ghindin, L. M. și Holkin, A. I., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 2, 1973, p. 42–46.

Reacția hidroaluminatului de litiu cu soluții de hidroxid de sodiu. În anumite condiții, hidroaluminatul de litiu poate fi precipitat practic total din soluții alcaline care conțin litiu, sodiu și aluminiu, conform reacției reversibile: $2LiOH + 4NaAlO_2 + 12\ H_2O \rightleftarrows Li_2O . 2Al_2O_3 . 11H_2O + 4\ NaOH$. S-a cercetat reacția hidroaluminatului de litiu cu soluțiile de hidroxid de sodiu care conțin 10—400 g/l Na_2O, la temperaturi de 25; 95; 150°C și la un raport constant solid: lichid de 1:20. S-a stabilit că hidroaluminatul de litiu se dizolvă total în soluții care conțin peste 300 g/l Na_2O la 95°C și peste 160 g/l Na_2O la 150°C.

Koţupalo, N. P., Puşniakova, V. A. și Evteeva, O. G., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 2, 1973, p. 20–25.

Proprietățile mecanice ale materialelor din sistemul MgO—Si_3N_4. S-au cercetat caracteristicile mecanice ale materialelor refractare electroizolante din sistemul MgO—Si_3N_4 în funcție de compoziția acestora, temperatura și durata sinterizării și temperatura de efectuare a determinărilor. Temperatura optimă de sinterizare a materialelor din sistemul MgO—Si_3N_4 necesară pentru a se obține materiale cu rezistență mecanică maximă, este de 1600—1630°C, la o durată de 2,5—3 ore. Între rezistența mecanică și greutatea

specifică a materialelor cercetate există o dependență care poate fi exprimată printr-o funcție exponențială.

Samsonov, G. V., Kazakov, V. K., Gorodețki, S. S. și Kislii, P. S., Neorg. Materiali, **9**, nr. 4, apr. 1973, p. 608–610.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Sistemul telurura de cadmiu-staniu. Telurura de cadmiu este un material cu proprietăți semiconductoare, putînd fi utilizată în construcția contoarelor pentru cuante γ, pentru dispozitive de transformare a energiei solare în energie electrică etc. S-a cercetat, prin analiză termică, roentgenografică și microstructurală, influența exercitată de adausurile de staniu asupra telururii de cadmiu și s-a stabilit că sistemul CdTe—Sn reprezintă o secțiune cuasibinară a sistemului ternar Cd—Te—Sn. S-a trasat diagrama de fuzibilitate a sistemului CdTe—Sn și s-a stabilit că solubilitatea reciprocă a componentelor sistemului în stare solidă este mai mică de 1% molare.

Panciuk, O. E., Șcerbak, L. P., Panciuc, I. E. și Antipov, I. N., Neorg. Materiali, **9**, nr. 4, apr. 1973, p. 572–574.

Cristalizarea în sistemul Na_2O—Bi_2O_3—Fe_2O_3—H_2O. S-a cercetat un nou procedeu de sinteză a feritelor de bismut, prin reacții hidrotermale. S-a stabilit că prin reacția oxidului de bismut cu oxidul de fier, în soluții apoase de NaOH, la temperatura de 450°C, se obțin cinci faze cristaline: α-Bi_2O_3 (bismit); α-Fe_2O_3 (hematit); $Bi_{19}FeO_{30}$ (ferosilenit); $Bi_2Fe_4O_4$ (tetraferit) și $BiFeO_3$ (ortoferit). Au fost determinate cîmpurile de cristalizare cum și condițiile de cristalizare a monomineralelor ferosilenit și tetraferit.

Kurajkowskaia, V. S. și Litvin, B. N., Neorg. Materiali, **9**, nr. 4, apr. 1973, p. 652–654.

Îndepărtarea și recuperarea de SO_2 din gazele de ardere de la centrale energetice. După prezentarea cîtorva procedee pentru îndepărtarea de SO_2 din gaze reziduale, prin tehnologii cu MgO, se descrie procedeul Chimico, după care se pot purifica de SO_2 gazele de ardere provenite de la diferite centrale energetice. Îndepărtarea cenușii antrenate, precum și absorbția de SO_2 se efectuează într-un spălător Venturi cu o suspensie de 10—15% MgO, $MgSO_3$ și $MgSO_4$ la un *p*H de 7,0—8,5. În modul acesta, se îndepărtează peste 90% SO_2. Urmează separarea fazelor. Gazele, cu mai puțin de 150 p.p.m. SO_2 sînt dirijate spre coș, iar suspensia este centrifugată. Filtratul reintră în sistemul de absorbție, pe cînd partea solidă se usucă și se descompune termic; MgO reintră în circuit. Conținutul de SO_2 din gaze poate fi suficient de ridicat pentru o producție economică de acid sulfuric.

Recent, a fost pus în funcțiune în S.U.A. un prototip de instalație care poate purifica 755 000 m^3 gaze de ardere pe oră, cu îndepărtarea de 90% SO_2.

Williams, N., Srinivasan, G. și Wechselblatt, P., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 7, apr. 1973, p. 437–441.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Sinteza mecanochimică a cianamidei de calciu. Se descrie o tehnică de obținere a cianamidei de calciu prin supunerea unor materiale solide (carbid, carbonat de calciu) la prelucrări mecanice (în moară vibratorie, moară cu bile) și, apoi, azotarea lor la cianamidă de calciu, de exemplu într-o termomoară vibratorie, respectiv activarea cu reacție simultană cu azot.

Carbidul tehnic (67%, cu mărime sub 0,3 mm și particule secundare de 70μm) este supus unei activări mecanice, în care, pe lîngă măcinare, are loc și o masivă perturbare a structurii sale cristaline. În modul acesta el devine azotabil în moară vibratorie la 875°C, la o activare timp de 30—60 min,. gradul de azotare atingînd peste 50% la circa 150 min. La 1000°C, activarea și azotarea permit un grad de azotare de peste 90% la circa 50 min, după 30—60 min, și la 100 min, după 5—10 min de activare.

Probe în moară cu bile duc la același rezultat. Prelucrarea asemănătoare mecanochimică a sistemului $CaCO_3$—NH_3, pe calcit (30 ·μm), duce și aici la o ridicare a randamentelor.

Schrader, R. și Kressner, R., Chem. Tech. (Berlin), **25**, nr. 3, mart. 1973, p. 159–161.

Procedeu continuu pentru obținerea tetrafluoboratului de sodiu. A fost pusă la punct la scară-pilot o nouă tehnologie pentru producerea tetrafluoboratului de sodiu, liber de $NaBF_3OH$, bazată pe reacția în fază apoasă între acidul boric și acidul fluorhidric, urmată de neutralizarea acidului tetrafluoboric format cu carbonat de sodiu. Se prezintă fluxul tehnologic pe aparate al procesului și bilanțul de materiale.

Procedeul asigură obținerea de $NaBF_4$ cu o puritate de peste 98%.

Pecák, V., Chem. Prům., **23/48**, nr. 2, febr. 1973, p. 71–73.

CHIMIA ORGANICĂ

Sinteza, într-o singură etapă, a pirolului prin dimerizarea anodică a enaminocetonelor sau esterilor. Prin electroliza olefinelor disubstituite vicinal cu un substituent respingător de electroni și, respectiv, atrăgător de electroni, s-a reușit lărgirea caracterului preparativ al sintezei și obținerea de informații asupra mecanismului ei. Enaminocetone sau esteri au fost supuse electrolizei la potențial controlat, cu electrozi de grafit. S-au obținut, cu randament pînă la 45%, piroli cu următorii substituenți la azot: H, CH_3, C_6H_5, $CH_2C_6H_5$, în pozițiile 2 și 5 CH_3, în poziția 3-NH_2, $NHCH_3$, $NHCH_2C_6H_5$, NHC_6H_5, iar în poziția 4 $COOCH_3$, $COCH_3$.

Formarea pirolilor simetrici decurge prin dimerizare radicalică a unor cationi radicali, urmată de ciclizarea dicationului rezultat.

Koch, D. și Schäfer, H., Angew. Chem., **85**, nr. 6, mart. 1973, p. 264–265.

Condensarea *o*-aminofenolului cu 2-alchilidenciclanone. S-a stabilit că derivații 2-alchilidenici ai ciclobutanonei, ciclohexanonei și cicloheptanonei formează cu *o*-aminofenolul spirobenztiazoline substituite cu grupe alchilidenice. Din benzilidenciclooctanonă se obține spirobenztiazolina, la care se mai adiționează o moleculă de *o*-aminotiofenol. Derivații ciclopentanonei dau benztiazepinele corespunzătoare, iar din 2-ciclohexilidenciclohexanonă se obțin atît benztiazolina, cît și benztiazepina. Se indică metodele de lucru pentru obținerea tuturor compușilor arătați.

Ciuiguk, V. A., Ucr. Him. J., **39**, nr. 4, apr. 1973, p. 371–376.

Alcoxilarea electrochimică a compușilor organici. Rezultatele primelor încercări de alcoxilare electrochimică a compușilor organici au fost publicate cu circa două decenii în urmă. Într-un interval de timp relativ scurt au fost întreprinse numeroase cercetări în direcția găsirii de metode electrochimice eficiente pentru sinteza alcoxiderivaților.

În lucrare se face o prezentare a stadiului actual al problemei alcoxilării electrochimice a compușilor heterociclici, hidrocarburilor nesaturate și aromatice, acizilor carboxilici, aminelor, eterilor etc. Sînt discutate de asemenea și unele reacții de alcoxidimerizare și prezentate condițiile de efectuare a reacțiilor de alcoxilare și alcoxidimerizare. O atenție deosebită este acordată situației actuale în ceea ce privește cercetarea cineticii și mecanismului procesului de alcoxilare electrochimică.

Articolul are 120 de referințe bibliografice.

Fioșin, M. I., Mirkind, L. A. și Jurinov, M. J., Usp. Him. **42**, nr. 4, apr. 1973, p. 677–694.

Cu privire la mecanismul reacțiilor de dehidrogenare și oxidare pe zeoliți. După ce sînt prezentate cauzele pentru care zeoliții sînt utilizabili drept catalizatori, sînt discutate o serie de reacții care au loc în golurile zeoliților ca, de exemplu, transformări de olefine, reacții de hidrogenare-dehidrogenare și reacții de oxidare. Sînt menționate mecanismele proceselor, precum și interacțiunile dintre moleculele reactante și scheletul zeolitic. Unele din asemenea reacții au posibilități de a fi aplicate industrial.

Schrimer, W. Z. Chem., **13**, nr. 4, apr. 1973, p. 122–125.

MEDICAMENTE

Mecanismul molecular de acționare a insulinei. S-a cercetat mecanismul de acționare a insulinei și influența acestuia asupra metabolismului celular. Se prezintă: tipurile de insulină și parainsulină; chimismul transformării parainsulinei în insulină; rolul biologic al diferitelor forme de insulină în organism. Se analizează datele privind rolul adenilciclazei și a adenozinmonofosfatului în reglarea secreției insulinei de către celulele β ale pancreasului.

Staroselțeva, L. K., J. Vses, Him. Obșcestva im. D.I. Mendeleeva, **18**, nr. 2, 1973, p. 173–182.

Utilizarea enzimelor drept medicamente. Sînt discutate critic datele publicate în literatură privitor la utilizarea enzimelor drept medicamente. Se analizează, din punct de vedere enzimologic, rezultatele utilizării preparatelor de ribo- şi dezoxiribonuclează, uratoxidază, tripsină, chimotripsină, clostridiopeptidază A, pancreatopeptidază E, plasmină, pronază, asparaginază, lizocimă, gialuronatliază şi gialuronidază. Se subliniază necesitatea unor testări de laborator riguroase premergătoare cercetărilor clinice şi se prezintă limitele de aplicare a enzimoterapiei.

Mardaşev, S. R. J. Vses. Him. Obşcestva im. D. G. Mendeleeva, **18**, nr. 2, 1973, p. 137–145.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Oxiclorurarea etilenei. S-a verificat activitatea diverşilor catalizatori în reacţia etilenă-acid clorhidric—aer, la 270°C şi presiune atmosferică. Drept suport s-a folosit gel de silice, supergel, diverse argile, sticlă poroasă şi mordenit, catalizatorii fiind de 100–500m²/g cu diametre medii ale porilor de 2 – 45Å. Prepararea s-a făcut prin impregnare. Substanţele active au fost cupru şi diverşi promotori în sisteme binare cu raport de masă 4:1 (Ag, Pt, K, Ca, Ce, Fe, Mg, Pb, Mn, Cr, Tl) şi cupru-argint în sisteme cu raport de masă 4:1:1, al treilea component fiind unul din elementele enumerate mai sus. Rezultatele optime s-au obţinut pe sisteme Cu: Ag: Mg, Cu: Ag: K, cu 5,09—5,10% cupru pe suport. Conversia etilenei a fost 84—87%, cu o selectivitate (în raport cu dicloretan) de pînă la 99,9%. Suportul are o influenţă mai redusă, selectivitatea fiind 95,9—99,9% la aproximativ toate materialele testate. Cuprul singur este mai puţin activ decît în combinaţie cu Ag şi promotat cu Mg, K, Ca, Ce; în combinaţie cu doi promotori (Mg, K, Ce, Mn, Ca) în absenţă de argint cuprul este un catalizator foarte selectiv. Temperatura optimă este 240—280°C; energia de activare este de 15,65 kcal/mol.

Wolf, F., Kreissl, S. şi Sonntag, O., Chem. Tech. (Berlin), **25**, nr. 3, mart. 1973, p. 156–158.

Obţinerea α-naftolului din tetralină. Pînă nu demult, α-naftolul se întrebuinţa în cantităţi relativ mici ca intermediar pentru sinteza unor coloranţi, medicamente şi antioxidanţi. În ultimii ani, cerinţele de α-naftol au crescut mult, legate de utilizarea acestuia la fabricarea unui insecticid deosebit de eficace — naftilcarbamat (Sevin).

Sînt menţionate principalele metode de obţinere a α-naftolului (hidroliza α-naftilaminei, topirea alcalină a acidului 1-naftilsulfonic, oxidarea naftalinei) prezentîndu-se pe larg metoda pornind de la tetralină, care, folosind o schemă tehnologică continuă, permite realizarea unei producţii de tonaj mare şi cantităţi reduse de ape reziduale.

Principalele etape ale reacţiei sînt: oxidarea catalitică (săruri de Fe, Co, Ni, Ce, Cu etc.) cu aer a tetralinei la 1-tetralonă şi 1-tetralol şi dehidrogenarea amestecului obţinut (catalizatori: CaO, Pt/cărbune, Ni, Cu, Fe, Co, Cr, Pt depuşi pe oxizi de Ca, Mg, Cu, Sr, Zn, kieselgur, gel de silice etc. În unele cazuri, înainte de dehidrogenare, se face separarea 1-tetralonei de 1-tetralol.

Sînt prezentate schema de principiu a instalaţiei şi tehnologia de fabricare a α-naftolului din tetralină de către firma „Union Carbide Corporation"—singura care îl produce industrial pe această cale.

Trofimov, V. I., Levcov, I. L. şi Iacubson, A. M., Him. Promîsl, nr. 3, mart. 1973, p. 192–195.

Un nou dizolvant pentru extracţia aromaticelor. Se consideră că diglicolamina şi apa este nu numai cel mai recent ci şi cel mai eficace dizolvant pentru extracţia aromaticelor. Performanţele sale sînt comparate cu cele ale altor dizolvanţi — dietilenglicol, dipropilenglicol, tetraetilenglicol — pe două unităţi industriale, prima de toluen-benzen, iar a doua, de toluen-xileni. Fracţiile aromatice provin de la instalaţii de platformare şi Udex. Folosirea sistemului diglicolamină-apă a dus la o creştere a productivităţii cu 75%, la o îmbunătăţire a calităţii şi o reducere cu 40% a costului utilităţilor. Deşi sînt necesare anumite investiţii (pompe, schimbătoare de căldură suplimentare), recuperarea lor se face în mai puţin de şase luni.

Se dau date privind operarea comparativă pe dizolvanţii enumeraţi şi economicitatea lor pentru instalaţii toluen-xileni şi instalaţia BTX. Se obţine benzen cu punct de congelare 5,4°C, recuperarea fiind 100% pentru benzen şi 99,9% pentru toluen, 94% pentru aromatice C_8 şi 76% pentru aromatice C_9. Nearomaticele în BTX reprezintă sub 0,06%.

Jones, W. T. şi Payne, V., Hydroc. Process., **52**, nr. 3, mart. 1973, p. 91–92.

Determinarea spectrală a zirconiului în aliajele binare Cu—Zr. A fost pusă la punct o nouă metodă spectrală rapidă pentru dozarea zirconiului în aliajele de Cu-Zr cu un conţinut de 0,047—0,7% Zr. Determinarea se efectuează cu electrozi de formă specială, confecţionaţi din aliajul analizat. Analiza spectrală rapidă prezintă o precizie satisfăcătoare, eroarea relativă medie a metodei fiind de 2,1%. Se indică aparatura de lucru.

Veselá, M., Chemické Listy, **67**, nr. 2, 1973, p. 210–213.

Metodă de analiză chimico-spectrală a wolframului de înaltă puritate pe baza extracţiei din medii peroxidice cu săruri ale bazelor cuaternare de amoniu. În vederea determinării impurităţilor în wolframul metalic de înaltă puritate, s-a pus la punct o metodă de obţinere a unor concentrate de impurităţi folosind extracţia cu săruri ale bazelor cuaternare de amoniu. Concentrarea impurităţilor se bazează pe îndepărtarea prin extracţie a wolframului din soluţie de apă oxigenată cu azotat de trialchilbenzilamoniu, urmată de evaporarea fazei apoase în prezenţa de 4% NaCl. Impurităţile se dozează apoi spectral. Metoda permite determinarea unui număr de 22 impurităţi la concentraţii de ordinul $1 \cdot 10^{-7}$—$1{,}6 \cdot 10^{-4}$%.

Zolotareva, L. S., Iudelevici, I. G., Ivanov, I. M. şi Ghindin, L.M. Izv. Sibir. Otd., Akad. Nauk, Ser Him., nr. 2, 1973, p. 97–100.

Determinarea potenţiometrică a microcantităţilor de cloruri cu ajutorul electrozilor de argint. A fost pusă la punct o metodă potenţiometrică indirectă pentru determinarea urmelor de cloruri. Titrarea potenţiometrică se efectuează în prezenţă de clorură de argint şi azotat de argint, folosind electrozi de argint. Metoda se caracterizează printr-o mare sensibilitate (50—500 μg cloruri) şi o bună precizie (erori relative 1—2%).

Pilipenko, A. T., Olhovici, P. F. şi Gakal, R. K., Ucr. Him. J., **39**, nr. 4, apr. 1973, p. 382–386.

DIVERSE

Influenţa conţinutului de divinilbenzen din cationitul KY-2 asupra stabilităţii acestuia la iradierea în apă. Stabilitatea grupelor funcţionale la acţiunea radiaţiei ionizante sau la încălzire este determinată în mare măsură de structura macromoleculară a schimbătorilor de ioni. Pentru a putea fi trase concluzii mai exacte privind influenţa gradului de reticulare a cationitului KY-2 sulfopolistirenic asupra stabilităţii la iradiere, probe de cationit cu un conţinut de 2—24% divinilbenzen au fost supuse iradierii cu raze γ. Cercetarea compoziţiei extractelor apoase a arătat că la iradierea probelor cu un conţinut de 8—24% divinilbenzen, principalul produs de descompunere este acidul sulfuric. S-a stabilit că modificarea conţinutului de divinilbenzen de la 8—24%, practic, nu duce la modificarea stabilităţii grupelor sulfonice.

Folosirea mărimii pierderii relative a capacităţii de schimb nu poate fi un criteriu de stabilitate a schimbătorilor de ioni. Sînt interpretate modificările structurii scheletului cationitului la iradiere.

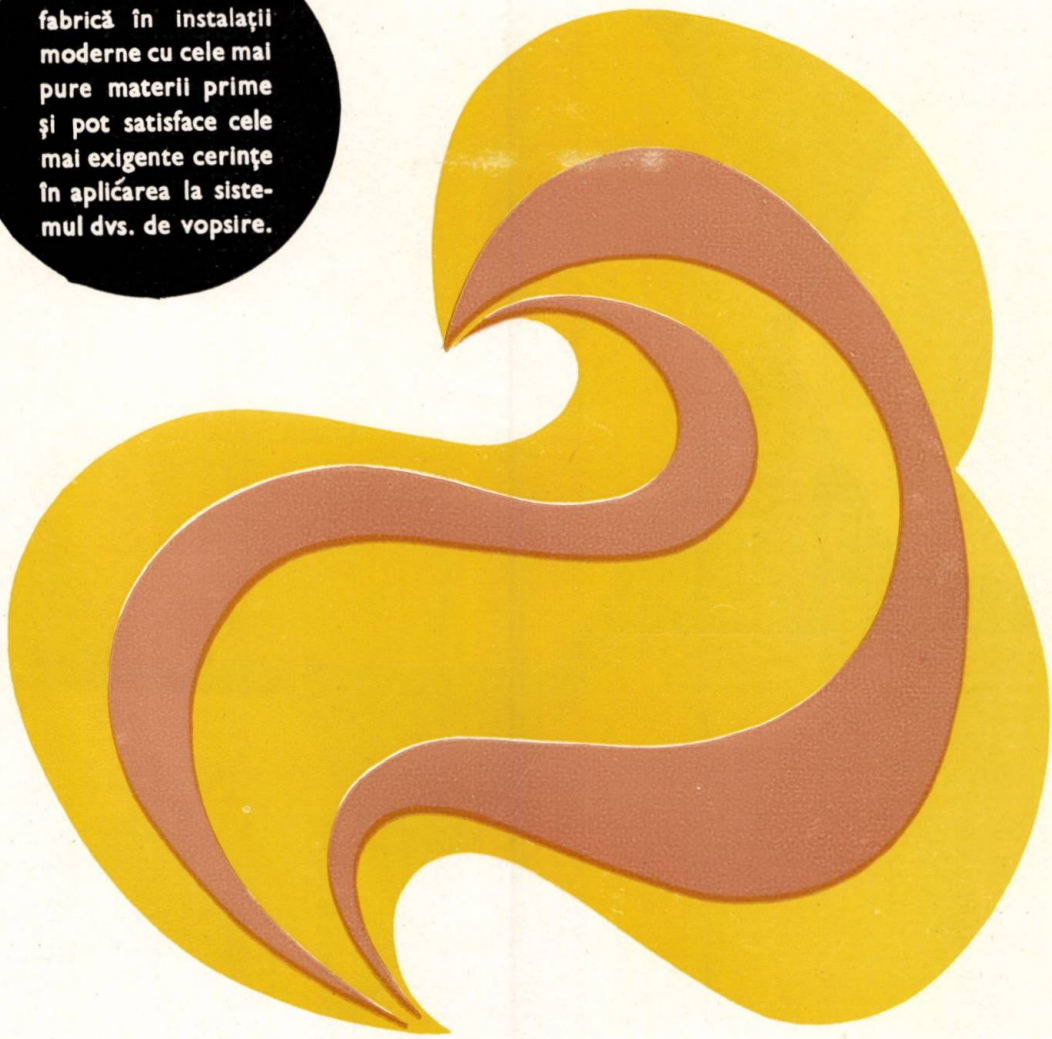
Tulupov, P. E., Butaev, A. M., Greben, V. P. şi Kasperovici, A. I., J. Fiz. Him., **47**, nr. 4, apr. 1973, p. 975–979.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere; Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 137/7369/1972

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133 — 135, Bucureşti

Index 4 4304

Produsele noastre se fabrică în instalaţii moderne cu cele mai pure materii prime şi pot satisface cele mai exigente cerinţe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.



INTREPRINDEREA DE LACURI ŞI VOPSELE POLICOLOR

Bd. Ion Şulea nr. 309 ✧ Sectorul IV ✧ Telefon 22.02.20 ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licenţa STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul:
— imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
— Pentru acoperirea suprafeţelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCŢII
— Pentru finisarea construcţiilor de zidărie în interior şi exterior.
- RĂŞINI POLIESTERICE NESATURATE
— Pentru lacuri de mobilă şi pentru prelucrare în industria maselor plastice

CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licenţa)

LORILLEUX-LEFRANC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI — BUCUREŞTI

chimimport

CHIMIMPORT
BUCAREST
ROUMANIE

exporte une gamme etendue de produits chimiques de base et intermediaires

CITONS EN PARTICULIER

SUBSTANCES INORGANIQUES

CARBURE DE CALCIUM
BICARBONATE DE SOUDE
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
GEL DE SILICE
BICHROMATE DE SOUDE
CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
SULFATE D'ALUMINIUM
OXYDE DE MAGNESIUM
CARBONATE DE MAGNESIUM
CHLORE LIQUÉFIÉ

SOLVANTS ET INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYLE-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLORÉTHYLÉNE
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
TRICHLORETHYLÈNE
CHLORURE DE METHYLÈNE
PHÉNOL
ANHYDRIDE PHTALIQUE
ANHYDRIDE MALÉIQUE

CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Caoutchouc Butadiène-Styrène
Types: 1500, 1502, 1712

MATIÈRES PLASTIQUES

CHLORURE DE POLYVINYLE
(Diverse types de suspension et d'émulsion)

POLYETHYLÈNE DE HAUTE PRESSION

POLYSTYRÈNE (types d'usage général et antichoc)

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUES
ACIDE OXALIQUE

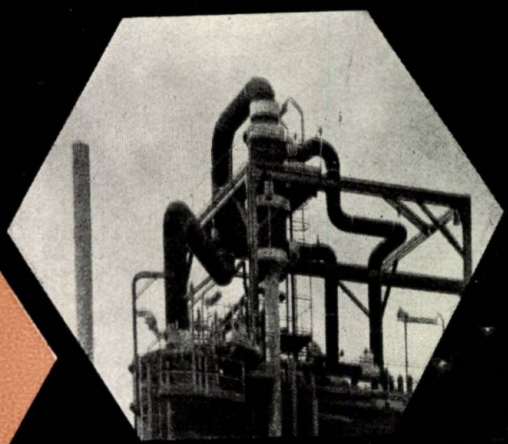
ALKYLAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
TRIÉTHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE-HS)

NOIR DE CARBONE

Types:

CARBOMET S (MPC)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF-1)
REBONEX-1 (ISAF)
REBONEX-IH (ISAF-HS)
REBONEX-H (HAF)
REBONEX-HS (HAF-HS)



Nous vous prions de nous adresser des demandes aussi pour d'autres produits chimiques

CHIMIMPORT
BUCAREST ROUMANIE

10 Bd. Republicii, boite postale 525
Téléphone: 16.06.36
Telex: 011—184 et 011—185
Télégrammes:
CHIMIMPORT BUCAREST

PRODUCE:

PRODUSE CLOROSODICE

- Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
- Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%.
- Sodă calcinată
- Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
- Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
- Silicat de sodiu soluție

POLICLORURA DE VINIL OLTVIL °

Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D

S 64—D

S 67—D

S 70—D

S 72—D

ALCOOLI — oxo

Octanol (2-etilhexanol)

n-Butanol

izo-Butanol

PRODUCĂTOR:

Centrala Industrială
de Produse Anorganice-
Râmnicu Vîlcea
Rm. Vîlcea—Jud. Vîlcea
Tel.: 16.100 ✦ Telex: 018416

Centrala Industrială De Produse Anorganice

Râmnicu Vîlcea

EXPORTATOR:

CHIMIMPORT — BUCUREȘTI, Bd. Republicii nr. 10
Tel. 16.06.36 ✦ Telex: 184—185

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

TÎRNĂVENI TÎRNĂVENI TÎRNĂVENI

PRODUCE:

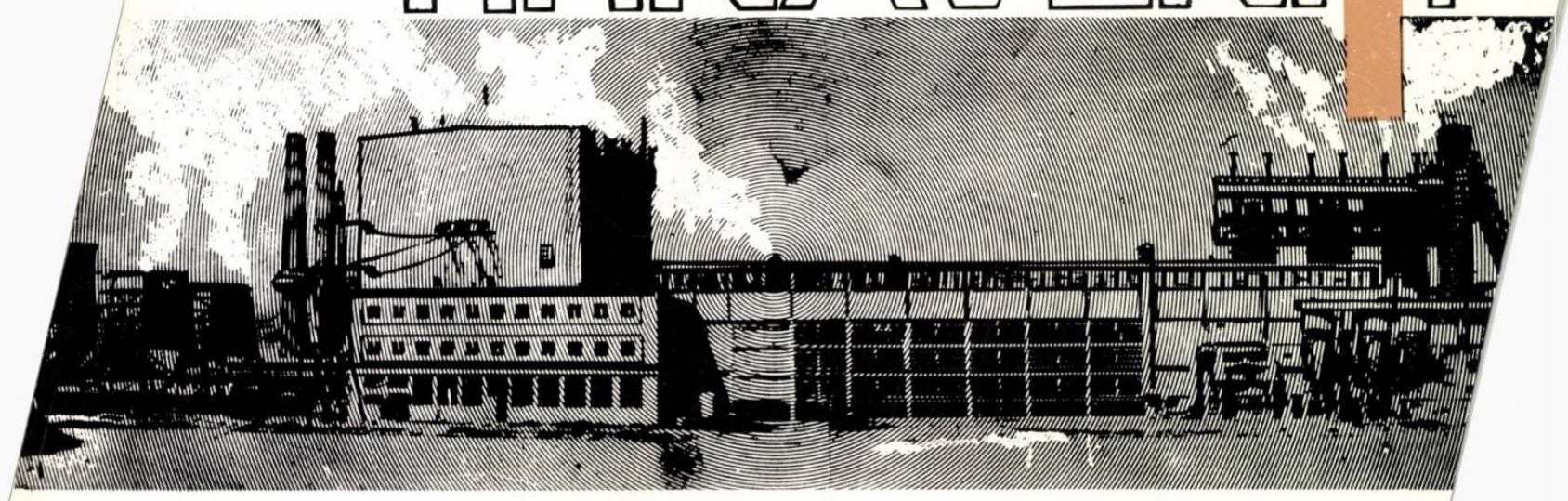
PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu (carbid) • **Bicromat de sodiu** • **Sulfat de aluminiu** • Oxid de zinc cal. I şi II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluţie • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • **Azot comprimat** • **Alaun de amoniu** • Sulfoaluminat de calciu • **Sulfat de sodiu** farmaceutic

PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianţă: albe şi colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Rasching
Cărămizi antiacide
Articole speciale

TÎRNĂVENI TÎRNĂVENI TÎRNĂVENI



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE

PUNCT DE ÎNTÎLNIRE INTERNAȚIONAL AL EXPERȚILOR

TÎRGUL DE LA LEIPZIG REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

2.- 9. 9. 1973

Leipzig este o busolă pentru experții din întreaga lume!
Aici puteți vedea tendințele dezvoltării dinamice ale științei, tehnicii și producției.

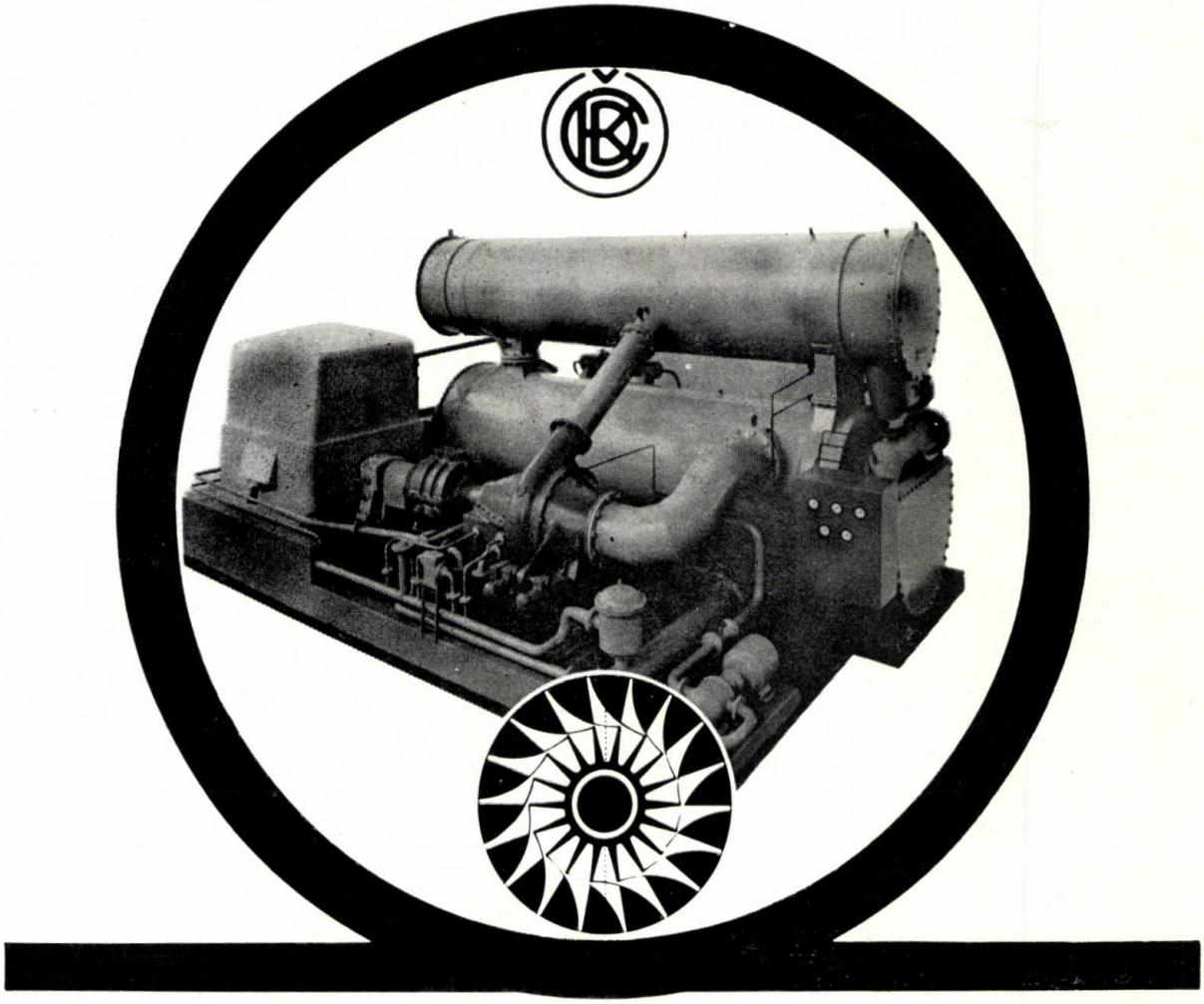
Ponderea vastei oferte internaționale de instalații chimice, o va constitui gruparea specializată denumită "Plastmaschinen" care va cuprinde un bogat sortiment de mașini și echipamente pentru toate domeniile producției și prelucrării de materiale plastice.

Informații de călătorie și indicații cu privire la Tîrg se pot obține prin O.N.T. — CARPAȚI, sau Secția Politico — Comercială a Ambasadei R.D.G. din R.S.R. Calea Dorobanților nr. 14, BUCUREȘTI

PUBLICOM

ASIGURĂM FUNCȚIONAREA DESĂVÎRȘITĂ A INSTALAȚIILOR DE CONDIȚIONARE A AERULUI — INSTALAȚII DE RĂCIRE CARE FUNCȚIONEAZĂ IMPECABIL

Produsele ČKD — PRAGA — Export prin Pragoinvest



Turbogrupurile de răcire, marca ČKD, tip OTB.

sînt destinate, în special pentru răcirea apei în instalații de condiționare a aerului și pentru scopuri asemănătoare în secțiile tehnologice din întreprinderile industriei chimice. Ele se compun dintr-un turbocompresor cu o singură treaptă cu sistem de ulei montat, un condensator tubular și un evaporator. Turbocompresorul este acționat de un motor electric asincron prin intermediul unui angrenaj planetar. Prestupele speciale, ermetice, din producția ČKD asigură o etanșeitate perfectă a turbocompresorului atît în timpul lucrului, cît și în faza de staționare.

Fiecare turbogrup de răcire tip OTB se livrează cu următoarele accesorii:
— instalație de aerisire automată;
— dispozitiv de uscare a agentului frigorigen;
— un sistem de reglaj, de măsurat și o siguranță care asigură pornirea automată a grupului, reglarea debitului de frig în intervalul 35—100% și oprirea grupului în cazul devierilor de la valorile de funcționare indicate.

Capacitate frigorifică — 6 000 000 kgcal/h (pentru agentul frigorific R 12)
Agent frigorific — R 11/CCl_3F/ sau R 12/CCl_2F_2
Răcirea apei — de la 12 la 6 °C

Turboagregatul poate fi montat pe un simplu fundament din beton fără fundație și necesită un spațiu extrem de mic.

Producător: ČKD PRAHA Uzina de compresoare

Informații amănunțite vă oferă exportatorul pentru turbogrupurile de răcire tip OTB — Întreprinderea de comerț exterior

pragoinvest

CESKOMORAVSKÁ 23 PRAGA 9-CEHOSLOVACIA

PUBLICOM

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ȘI PETROCHIMIE — PLOIEȘTI

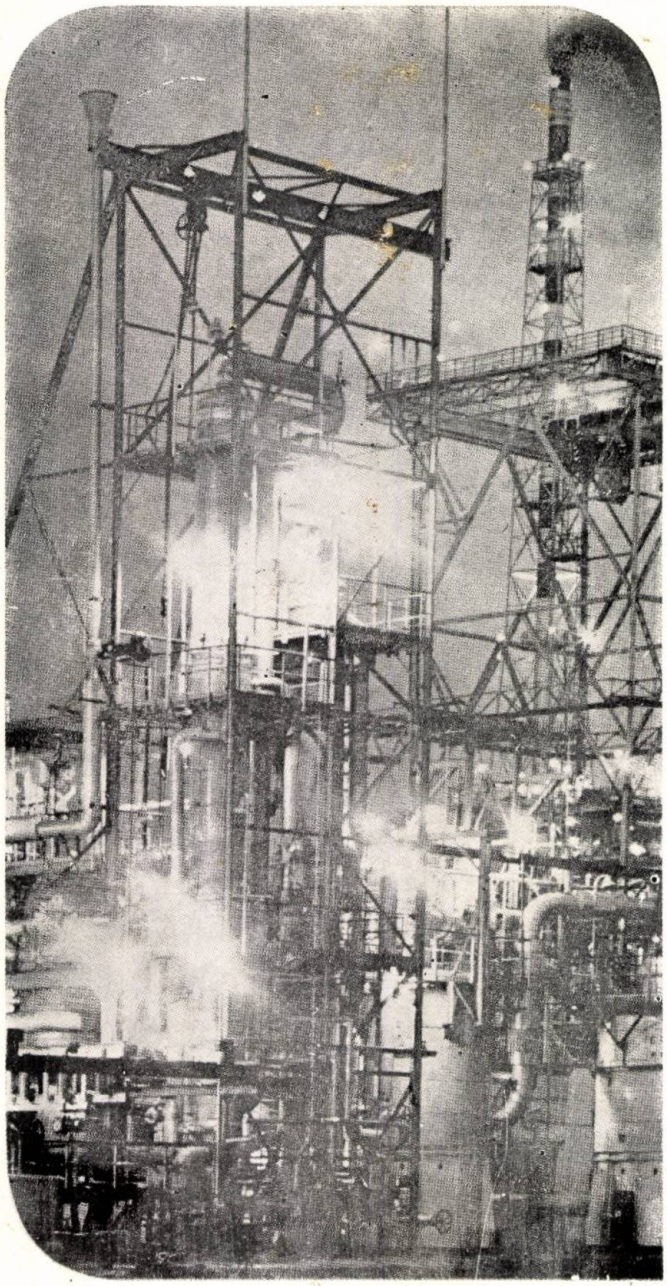
combinatul petrochimic pitesti

MUNICIPIUL PITEȘTI — JUDEȚUL ARGEȘ

acrilonitril

un produs cu înalte calităţi, la nivel mondial, este intens utilizat la fabricarea fibrelor sintetice şi a cauciucului nitrilic

Informaţii detaliate obţineţi la:
COMBINATUL PETROCHIMIC-PITEȘTI
Şos. Giurgiului nr. 127, jud. Argeş
Telefon: 32.049 ● Telex: 018236; 018248
ROMÂNIA



COMBINATUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE
TG. MUREŞ

Municipiul Tîrgu Mureş str. Gh. Doja nr. 300 Telefon 5614 — 5620 — Telex: 035 — 246

PRODUCE şi LIVREAZĂ:

Azotat de amoniu îngrăşămînt neaglomerabil cu un conţinut de azot total min. 39,5%

AMONIAC TEHNIC — OXIGEN TEHNIC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

TECHMASHEXPORT

oferă

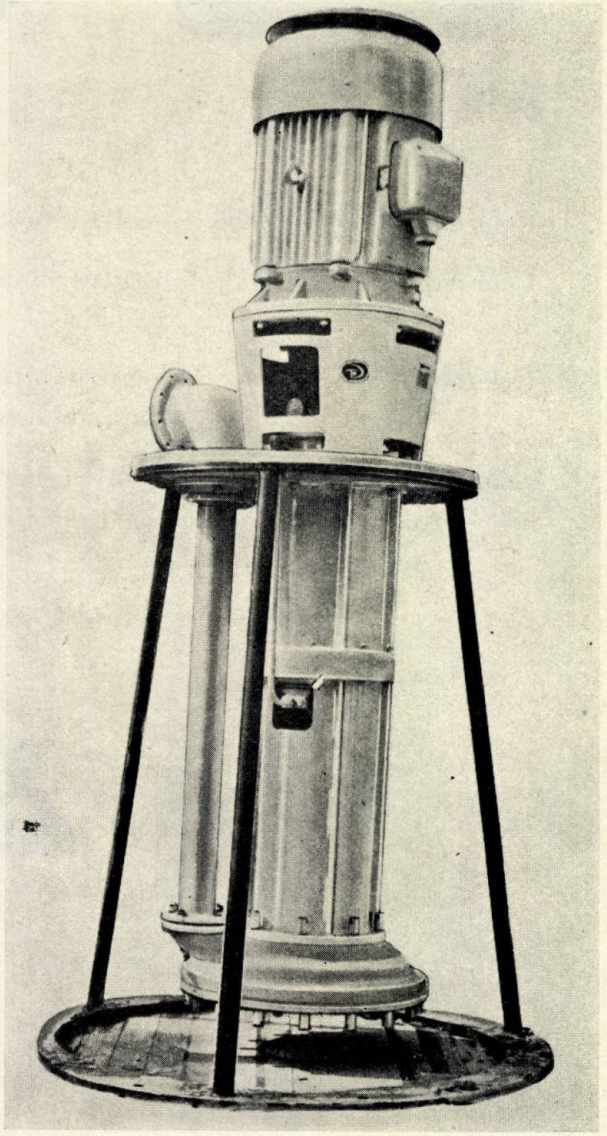
Pentru fabricile de îngrășăminte și produse chimice

POMPE CHIMICE

ORIZONTALE MODEL AH

VERTICALE MODEL PHP

destinate transportului de lichide agresive ce conțin pînă la 4% (în greutate) impurități abrazive cu dimensiuni de pînă la 1 mm. Pompele PHP pot fi folosite și în transportul suspensiilor cu un conținut de 25—30% (în greutate) material solid;



SE LIVREAZĂ:

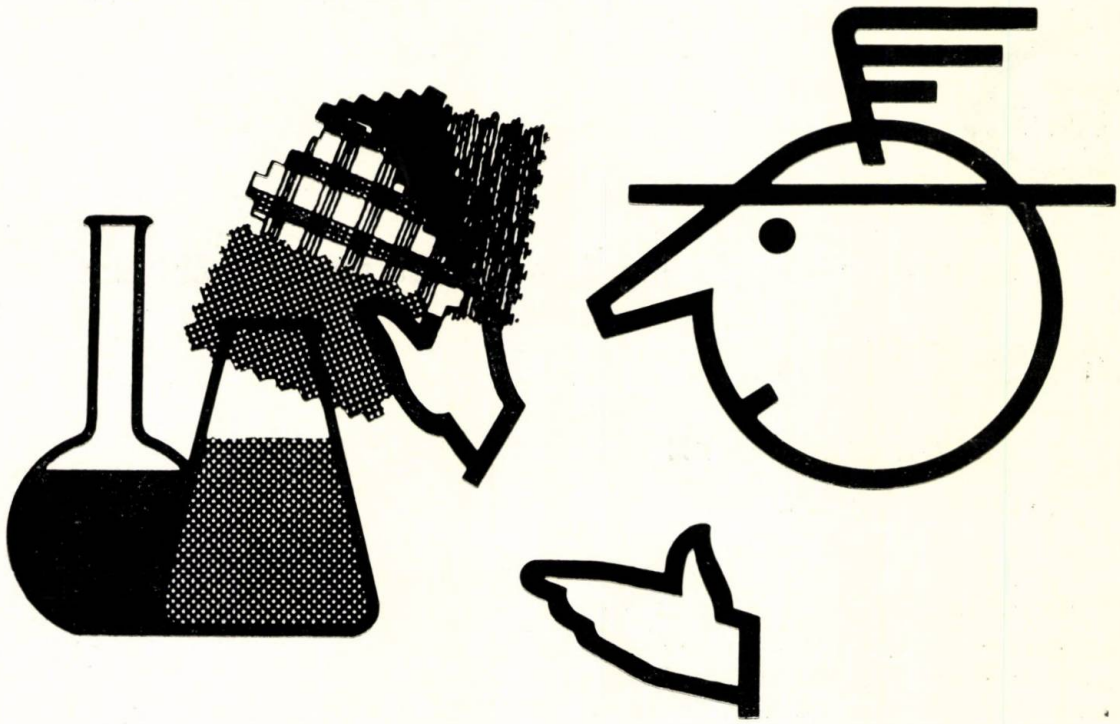
pompe AH cu debite de la 4 la 650 m^3/h și înălțime de ridicare de la 10 la 60 m;
pompe PHP cu debite de la 3 la 650 m^3/h și înălțimi de ridicare de la 15 la 55 m.

La dorința cumpărătorului pompele se pot executa din oțelurile antiacide:

IOXI8N9TL (18%Cr, 9%Ni, 1%Ti)
IOXI8NI12M3TL (18%Cr, 12%Ni, 3%Mo, 1%Ti)
X2ON25M3D2L (20%Cr, 25%Ni, 3%Mo, 2%Cu)

Adresa exportatorului:
U.R.S.S., Moscova V-330
Mosfilmoskaia, 35
Telex: 256

PUBLICOM



Coloranți de baie, cadă — pentru țesături de bumbac

Coloranți direcți — pentru lînă, mătase naturală, piele și materiale celulozice

Coloranți acizi — pentru articole de galanterie, țesături ușoare din lînă, mătase artificială sau naturală

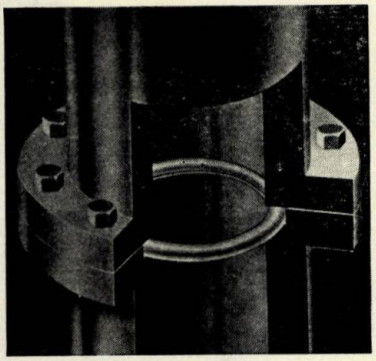
Coloranți de dispersie — pentru toate fibrele hidrofobice

V/O „SOJUZCHIMEXPORT"

Moscova 121200
32/34, Smolenskaia — Sennaia
Adresa telegrafică:
SOJUZCHIMEXPORT MOSCOVA
Telefon: 244 — 22 — 84 Telex: 7295, 7296

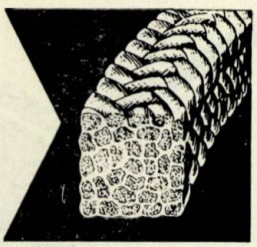
PUBLICOM

GARNITURI DE ETANȘARE EXTERIOARĂ



De peste 80 de ani producem astfel de garnituri pentru interior și exterior. Ca primă firmă de acest gen din Europa am obținut diploma de calitate din partea societății Industria petrolieră API. În aproape toate rafinăriile din Germania și pe numeroase piețe europene, găsiți garniturile noastre de etanșare interioară

GARNITURILE DE ETANȘARE EXTERIOARĂ



Aceste produse pot fi folosite și în alte branșe ale industriei chimice, în construcția de aparate și de recipiente, în construcții navale etc.

C O M P E N S A T O A R E

Compensatoarele noastre sînt vîndute pînă în U.R.S.S. și peste ocean

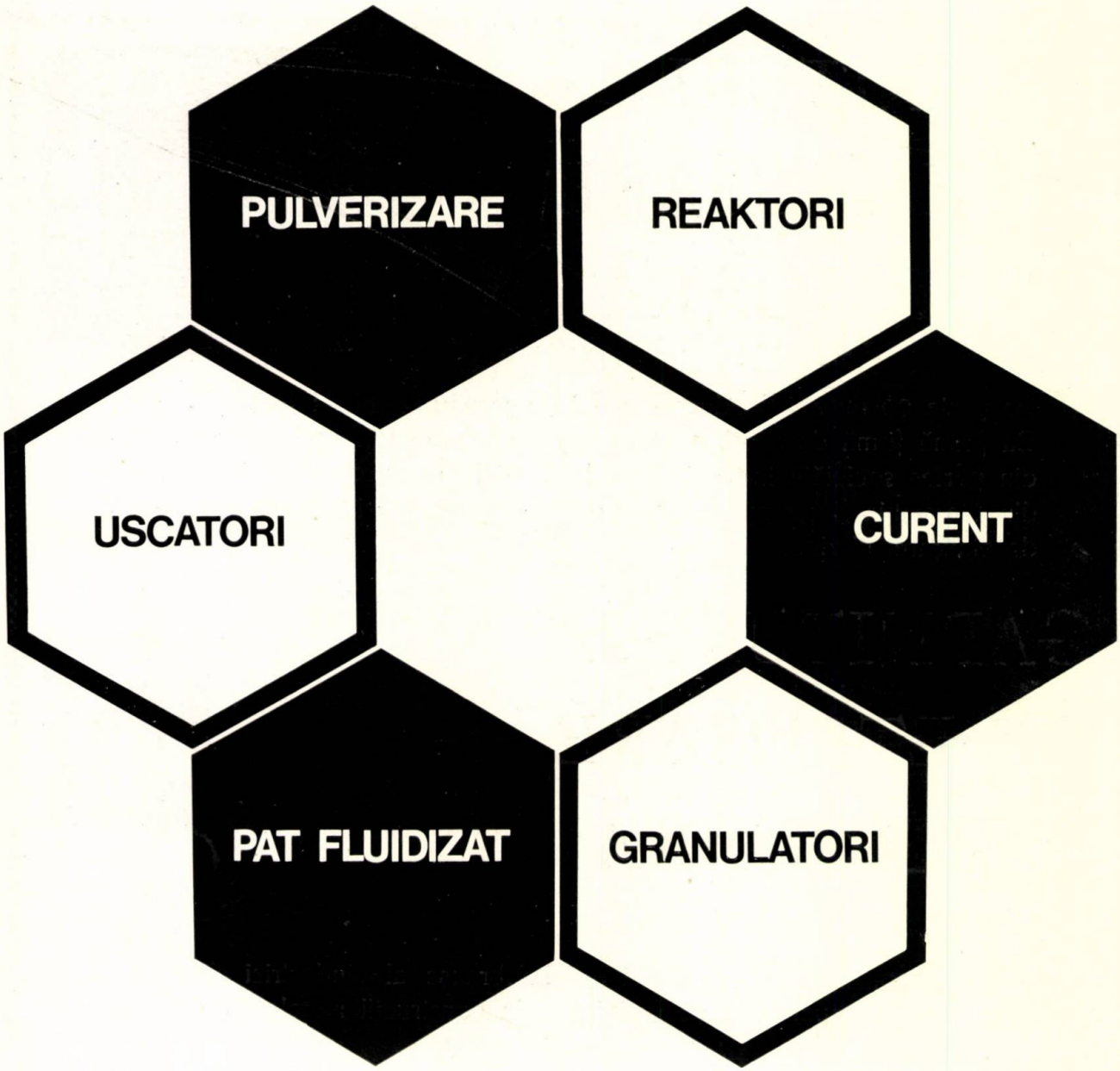
RIVAL

kempchen & co gmbh

42 Oberhausen · Alleestraße 4

Tel (02132) 840051

PUBLICOM



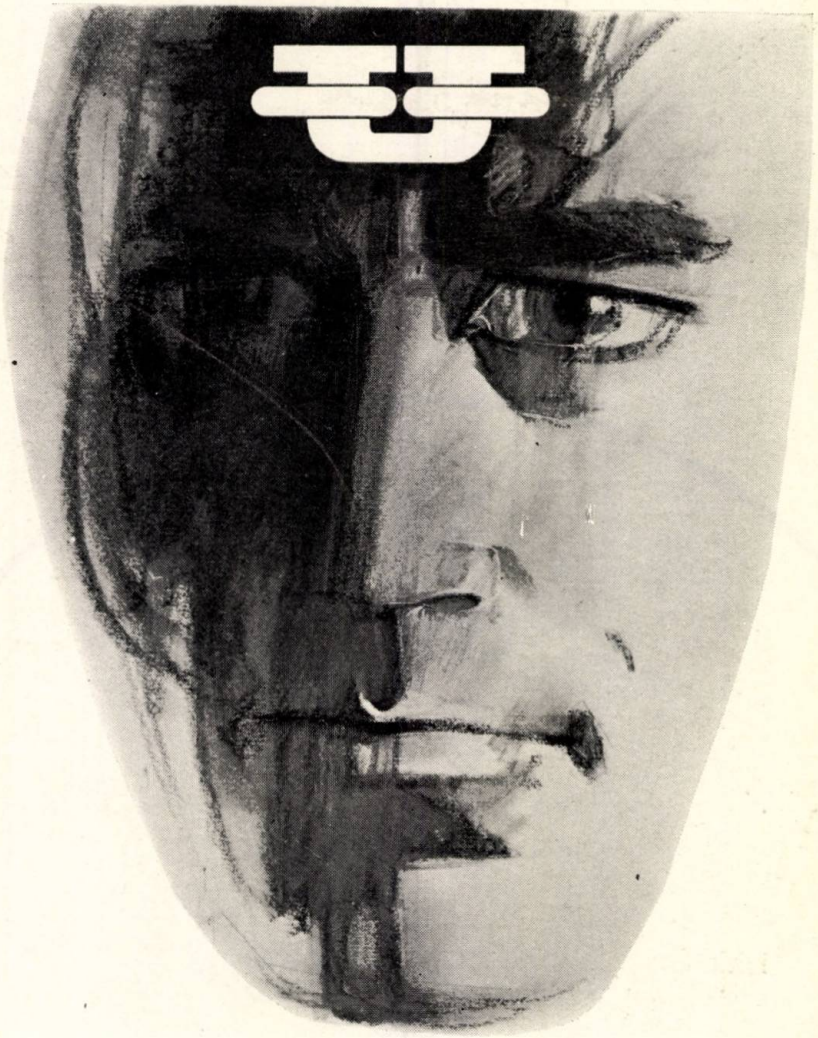
NIRO ATOMIZER

Suspended Particle Processing

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Tel.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro. Telex 15603

PUBLICOM

cînd este vorba de monomeri acrilici, gîndiţi-va la Ugilor !



UGILOR ÎN LUME :

AFRICA DE SUD - Carst & Walker Pty Ltd - 37 Von Brandis Street, Johannesburg, P.O. Box 5500.
ANGLIA - Kingsley & Keith (Chemicals) Ltd - Suffolk House, George Street - Croydon, CR 9 3 QL.
ARGENTINA - Francolor S.R.L. - Libertad 1325, Buenos Aires.
AUSTRALIA - Brown & Dureau, Ltd - Dureau House, Kavanagh & Ireland Streets. South Melbourne, 3205 Vic., P.O. Box 24 - 38-44 Mountain Street, Sydney, 2000 N.S.W., P.O. Box 3894.
AUSTRIA - Donau Chemie Aktiengesellschaft - Am Heumarkt 10 - 1030 Viena, B.P. 30.
BELGIA - Ets V. Marcoux - 4/10 rue du Dobbelenberg, 1130 Bruxelles.
BRAZILIA - Scanbras Industrial e Commercial S.A. - Rua Marquês de Itú, 70 - 10° Andar, Caixa Postal 8178 - Sao Paulo.
DANEMARCA - Kemitura A/S - Romersgade 3, Copenhaga K.
ELVETIA - Sugro A.G. - Sevogelstrasse 21, Basel CH 4002 - Basel Postfach.
FINLANDA - Oy Sokemia AB - Mannerheimintie 9 A, Helsinki 10.
GRECIA - E.G. Rigas S.A. - 32 Marni Street, Atena 102.
ISRAEL - Manfred Gottesmann - 22, Lilienblum Street, Tel-Aviv, P.O. Box 1252.
ITALIA - Ugine Kuhlmann Chimica SpA - Via Cadorna 34 - 20032 Cormano - Milano.
MEXIC - Cia Mexicana Francolor S.A. - Calle San Andres Atoto 100, Naucalpan de Juarez - Edo de Mexico - Mexico, Apartado 659.
NORVEGIA - Finn Alsing As - Dronningensgate 8, Oslo 1, P.O. Box 364.
NOUA ZELANDA - Brown & Dureau Ltd - 14 Heather Street, Parnell, Auckland 1, P.O. Box 2191.
OLANDA - Nefran-Chemie N.V. - Nijenburg 150, Buitenveldert, Amsterdam, P.O. Box 7917.
PORTUGALIA - A.F. Gouveia Lda - Avenida Infante Santo 52-1°, Lisabona, B.P. 3101.
REPUBLICA FEDERALA GERMANA - Brenntag GmbH - Reichspräsidentenstrasse 21/25 - 4330, Mulheim/Ruhr - Postfach 010320.
SPANIA - Ugimica SA - Torre de Madrid, Princesa 1 - Planta 10 n° 11, Madrid 8.
SUEDIA - Aktiebolaget Trebec - Floragatan 2, S 102 45, Stockholm 5, P.O. Box 5208.
TURCIA - Pabalk Ticaret Limited Sirketi - Mesrutiyet Caddesi n° 99/1 Tarhan Han-Istanbul, P.O. Box 149, Beyoglu.
U.S.A. - Intsel Corp. - 825 Third Avenue, New York 10022 N.Y.
VENEZUELA - Ugine Kuhlmann Quimica Venezolana S.A. - Apartado de Correos, 62463 Chacao - Caracas.
YUGOSLAVIA - Marcel Levecq - 18 rue Volney - 75002 Paris - France.

UGILOR

neycho 73253 N

Pentru a primi o documentaţie gratuită, faceţi o cruce în pătratul din dreptul produsului sau produselor din gama care vă interesează :

- ☐ ACRILONITRIL
- ☐ ACID CIANHIDRIC
- ☐ ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- ☐ METACRILAT DE METIL
- ☐ METACRILAT DE ETIL
- ☐ METACRILAT DE BUTIL
- ☐ METACRILAT DE IZOBUTIL
- ☐ METACRILAT DE HEXIL
- ☐ METACRILAT DE HEPTIL
- ☐ METACRILAT DE ETIL-2 HEXIL
- ☐ METACRILAT DE LAURIL
- ☐ METACRILAT DE STEARIL
- ☐ METACRILAT DE DIMETILAMINOETIL
- ☐ MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ☐ DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ☐ MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- ☐ DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ☐ ACID METACRILIC
- ☐ ACRILAT DE METIL
- ☐ ACRILAT DE ETIL
- ☐ ACRILAT DE BUTIL
- ☐ ACRILAT DE IZOBUTIL
- ☐ ACRILAT DE HEXIL
- ☐ ACRILAT DE HEPTIL
- ☐ ACRILAT DE ETIL-2 HEXIL
- ☐ ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ☐ ACID ACRILIC
- ☐ ACRILAMIDĂ
- ☐ ACETONITRIL

Întreprinderea : _____

Numele : _____

Strada _____ N-ul _____ Oraşul _____

Telefon _____

Înapoiaţi acest bon, completat în regulă, agentului din ţara Dvs sau în lipsa acestuia, la adresa : Direction Commerciale Ugilor 5, rue du Général-Foy 75366 Paris - Cedex 08 - France Telefon 292.31.00.

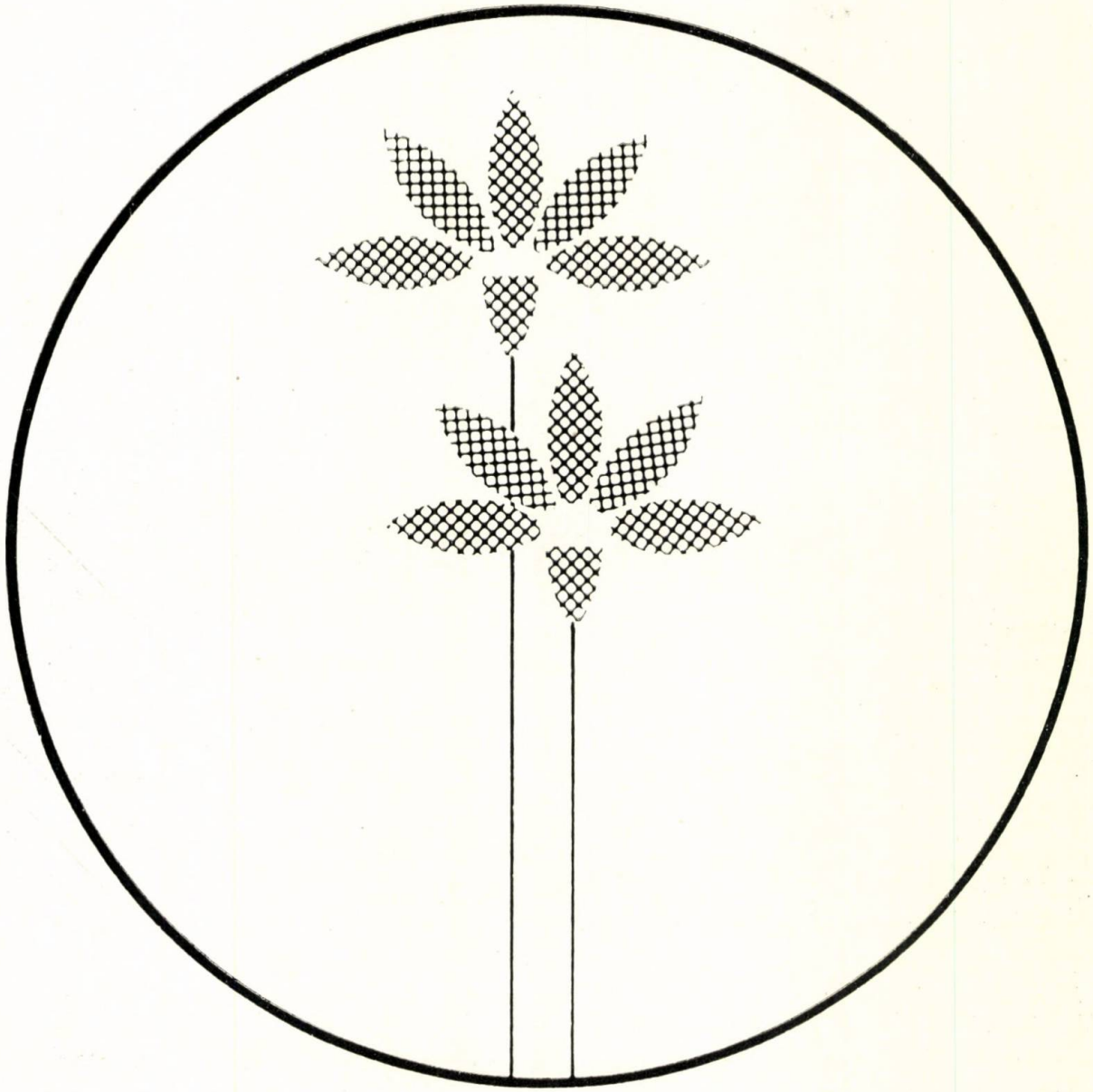
PUBLICOM

CHIMIMPORT

EXPORTĂM:

PEROZIN ZINEB

fungicid de culoare albă pînă la crem pentru protecția plantelor. Se livrează patru sorturi-pulberi de tratare cu 75, 80 și 85% substanță activă și pulbere de calitate tehnică de 85%. Produsul PEROZIN — ETILEN — bis DITIO CARBAMATUL DE ZINC — se caracterizează printr-un spectru larg de acțiune și se folosește în combaterea bolilor celor mai periculoase ale pomilor fructiferi, viței de vie, plantelor tehnice, legumelor și fructelor.



Informații suplimentare pe adresa:

BULGARIA — SOFIA

Str. Ștefan Caradji nr. 2 Telefon: 88 — 38 — 11/15

Telegrame: CHIMIMPORT — SOFIA Telex: 22521, 22522

PUBLICOM

Complexele mecanizate pentru lucrări de abataj

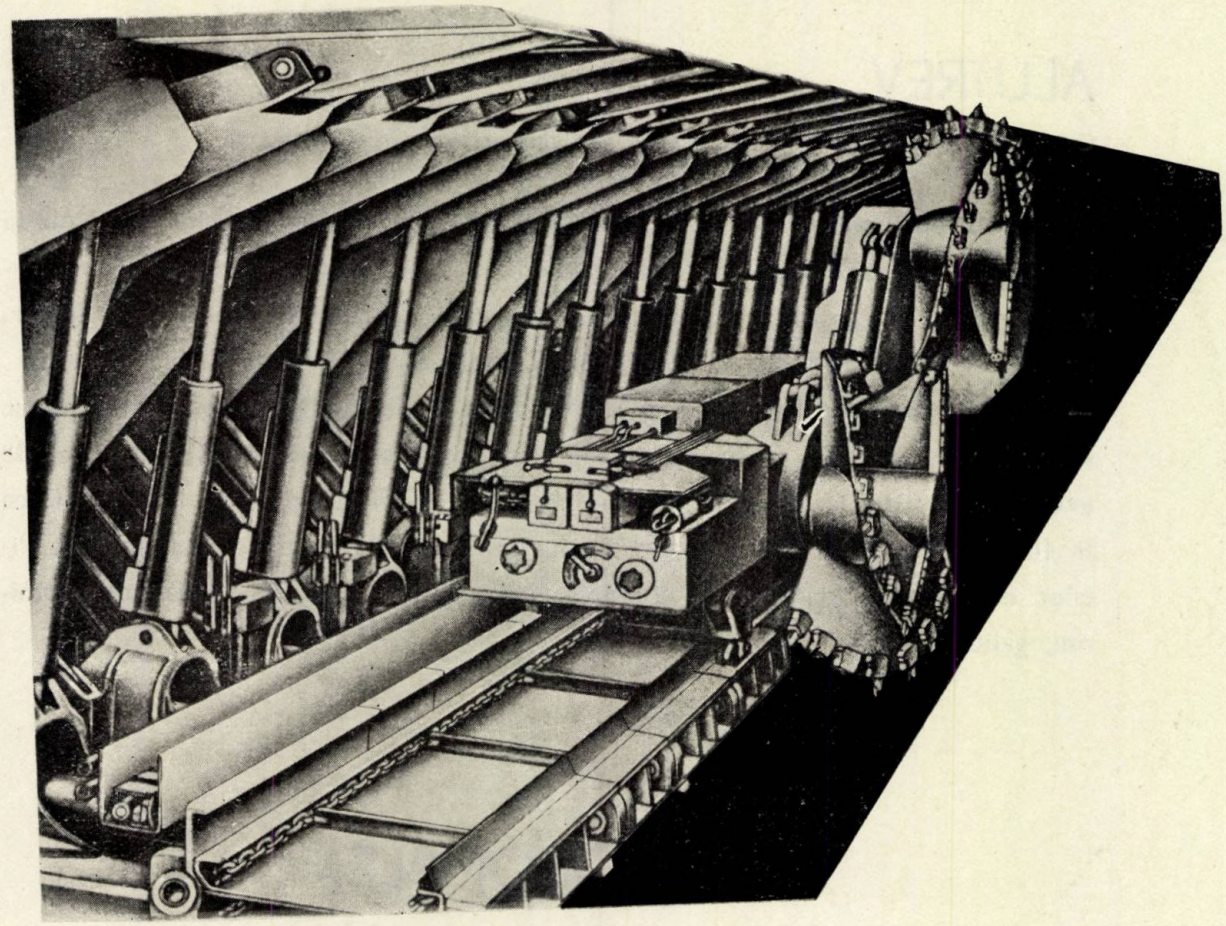
OKP — 2 MKE

permit:

- mecanizarea extracției cărbunelui în fronturile de abataj din straturile cu pantă lină, cu acoperiș din rocă sfărîmicioasă, necurgătoare și un culcuș cu o rezistență de minimum 7,5 Kgf/cm²
- exploatarea straturilor cu o grosime, m:

OKP	2,0 — 3,5
2 MKE	1,4 — 2,2

- se livrează cu echipament electric în execuție antigrizutoasă pentru tensiuni de 380, 500 și 660 V.



MACHINOEXPORT

147-15-42 SSSR MOSKVA 117330 7207 MOSKVA V-330

PUBLICOM

CHEMOKOMPLEX
BUDAPEST - HUNGARY

Pentru studii, cercetări, documentaţie know-how, proiecte, utilaje şi instalaţii complete în domeniul

EXPLOATĂRILOR DE BAUXITĂ
FABRICILOR DE ALUMINA
UZINELOR DE ALUMINIU ŞI
ALTOR PRODUSE ALE INDUSTRIEI ALUMINIULUI

adresaţi-vă:

INTREPRINDERII UNGARE PENTRU COMERŢUL DE MAŞINI ŞI ECHIPAMENTE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

care colaborează cu

ALUTREV

Centrul de proiectare al Corporaţiei ungare pentru industria aluminiului

Sîntem dispuşi să preluăm: — lucrări de explorare a zăcămintelor de bauxită prin foraje şi colectare, calcule de rezerve, studii-geologice şi hidrologice, servicii geofizice şi analize de laborator, proiectare de coborîre a nivelului apelor, prepararea minereurilor etc. în domeniul exploatării bauxitelor;
— studii, analize de fezabilitate, Studii de tehnologie, livrări de documentaţie know-how şi licenţe, studii de optimizare, proiecte de ansamblu, proiecte de execuţie, coordonare, supravegherea lucrărilor de execuţie, consultaţii, punerea în funcţiune a instalaţiilor, livrări de maşini şi echipamente în domeniul fabricilor de alumină, uzinelor de aluminiu, instalaţiilor de alauni, sulfat de aluminiu, galiu etc.

CHEMOKOMPLEX

Adresa telegrafică:
CHEMOKOMPLEX — Budapeste
Telex : 225158
Adresa poştală: 1389 Budapeste, CP 141
Telefon : 128 — 430, 129 — 410

PUBLICOM

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICĂ, COLORANȚI ȘI LACURI

Întreprinderea de antibiotice

IAȘI — Str. VALEA LUPULUI — Telefon: 1.48.30

MUNICIPIUL IAȘI

Intreprinderea de antibiotice — Iași, realizează o gamă variată de antibiotice și derivați, vitamine, hormoni, unguente și supozitoare pentru uz uman și uz zooveterinar.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active, — al stabilității lor în timp. Aceasta garantează eficacitatea terapeutică a produselor fabricate. Datorită calităților, medicamentele realizate de Întreprinderea de antibiotice — Iași, sînt apreciate în străinătate, ele fiind exportate în prezent în peste 30 de țări din Europa, America de Sud, Asia etc.

Dintre produsele pentru export, menționăm:

- PENICILINĂ G. (SARE DE POTASIU)
- PENICILINĂ V. (FENOXIMETIL PENICILINA)
- TETRACICLINĂ BAZĂ
- TETRACICLINĂ CLORHIDRAT
- ERITROMICINĂ BAZĂ
- GRIZEOFULVINA
- STREPTOMICINA
- MOLDAMIN
- EFITARD
- TRIPEDIN
- AMPICILIN FLAC. ȘI VRAC
- METICILIN
- OXACILIN FLAC. ȘI VRAC
- ERITROMICINĂ LACTOBIONAT
- SOLVOCILIN I.M. ȘI I.V.
- PROPIONIL ERITROMICINĂ
- ACID AMINOCAPROIC SUBSTANȚĂ

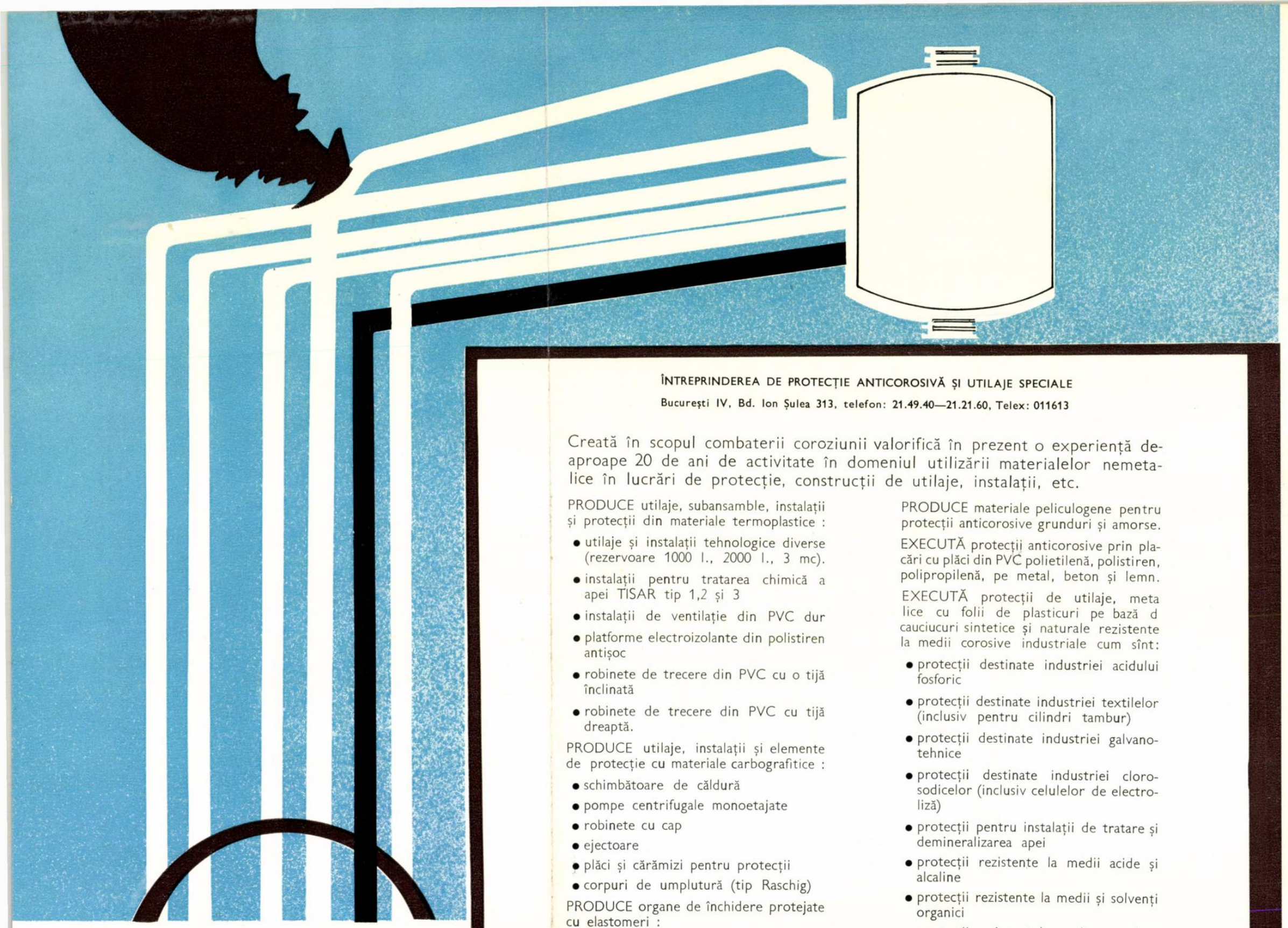
Unguente printre care:

- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT
- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT ȘI HIDROCORTIZON
- DECADERM
- TUMIZON
- FENILBUTAZONĂ
- CORTIZON
- CORNEMIN
- BENTODERM
- HEMORZON ETC.

Supozitoare printre care:

- ACALOR;
- AMINOFENAZONĂ
- LIZADON
- NIZOTIN
- ALGOCALMIN ETC.

DEZVOLTAREA PE CARE O CUNOAȘTE INTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE — IAȘI, VA PERMITE ÎMBOGĂȚIREA PALETEI SALE DE PRODUSE



CENTRALA DE UTILAJE AUTOMATIZĂRI ȘI REPARAȚII PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

ÎNTREPRINDEREA DE PROTECȚIE ANTICOROSIVĂ ȘI UTILAJE SPECIALE

București IV, Bd. Ion Șulea 313, telefon: 21.49.40—21.21.60, Telex: 011613

Creată în scopul combaterii coroziunii valorifică în prezent o experiență de-aproape 20 de ani de activitate în domeniul utilizării materialelor nemetalice în lucrări de protecție, construcții de utilaje, instalații, etc.

PRODUCE utilaje, subansamble, instalații și protecții din materiale termoplastice :

- utilaje și instalații tehnologice diverse (rezervoare 1000 l., 2000 l., 3 mc).
- instalații pentru tratarea chimică a apei TISAR tip 1,2 și 3
- instalații de ventilație din PVC dur
- platforme electroizolante din polistiren antișoc
- robinete de trecere din PVC cu o tijă înclinată
- robinete de trecere din PVC cu tijă dreaptă.

PRODUCE utilaje, instalații și elemente de protecție cu materiale carbografitice :

- schimbătoare de căldură
- pompe centrifugale monoetajate
- robinete cu cap
- ejectoare
- plăci și cărămizi pentru protecții
- corpuri de umplutură (tip Raschig)

PRODUCE organe de închidere protejate cu elastomeri :

- robinete din fontă cu membrană și trecere liberă
- robinete din fontă cu diafragmă și închidere pe punte
- robinete din fontă protejate cu ebonite, acționate pneumatic.

PRODUCE și livrează o gamă largă de materiale pe bază de elastomeri naturali și sintetici (vulcanizabile sau autoreticulabile mai dure), destinate protecțiilor anticorosive pe metal, beton, lemn etc.

PRODUCE materiale peliculogene pentru protecții anticorosive grunduri și amorse.

EXECUTĂ protecții anticorosive prin placări cu plăci din PVC polietilenă, polistiren, polipropilenă, pe metal, beton și lemn.

EXECUTĂ protecții de utilaje, meta lice cu folii de plasticuri pe bază d cauciucuri sintetice și naturale rezistente la medii corosive industriale cum sînt:

- protecții destinate industriei acidului fosforic
- protecții destinate industriei textilelor (inclusiv pentru cilindri tambur)
- protecții destinate industriei galvanotehnice
- protecții destinate industriei clorosodicelor (inclusiv celulelor de electroliză)
- protecții pentru instalații de tratare și demineralizarea apei
- protecții rezistente la medii acide și alcaline
- protecții rezistente la medii și solvenți organici
- protecții rezistente la eroziune — abraziune
- protecții cu materiale autoreticulabile (nevulcanizate)
- protecții rezistente la temperaturi de regim de + 100°C

EXECUTĂ protecții cu materiale peliculogene :

- bachelitare (armată sau nearmată)
- epoxidare (peliculogenă, armată sau nearmată)

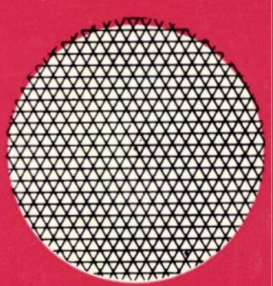
COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE

..NAVODARI"

PRODUCE:

PENTRU INDUSTRIE:

- *Acid sulfuric tehnic*
- *Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)*
- *Acid sulfuric reactiv*
- *Nămol selenios*
- *Cenuşi de pirită cu 52% Fe*
- *Acid fosforic*
- *Acid fluosilicic*
- *Criolit*
- *Fluorură de sodiu*
- *Fluorură de aluminiu tehnică*
- *Fluorotitanat de potasiu*
- *Bioxid de siliciu coloidal*
- *Bioxid de zirconiu*
- *Utilaj chimic*



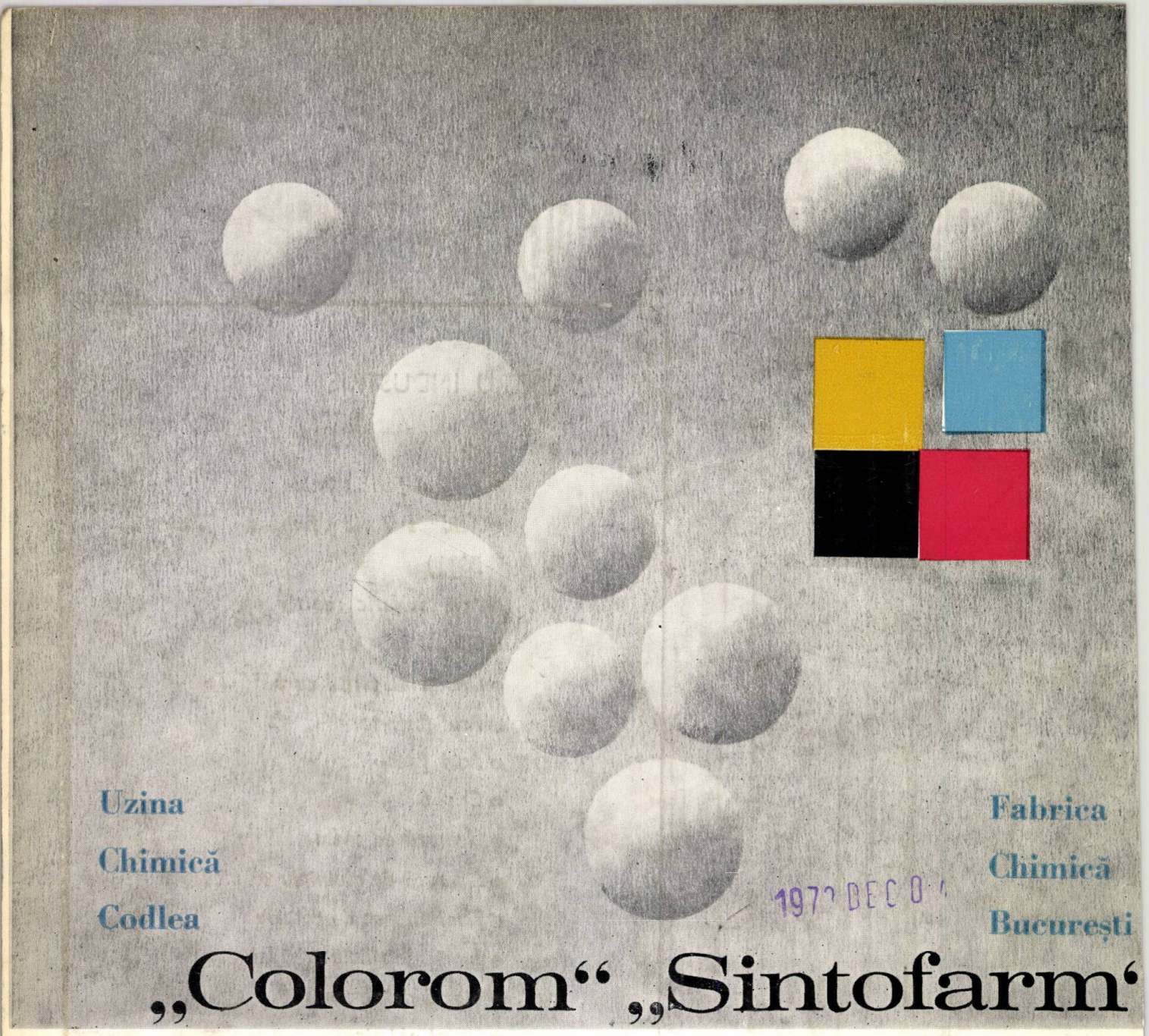
PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat concentrat granulat 42—47% P_2O_5 ★ Superfosfat simplu pulbere 18—20% P_2O_5

Superfosfat simplu granulat 18—20% P_2O_5

SUPERKALIN — FOSFOKALIN — FLUOSIL — FOSFAT FURAJER

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE—CRAIOVA



Uzina Chimică Codlea

Fabrica Chimică București

1972 DEC 0 4

„Colorom" „Sintofarm"

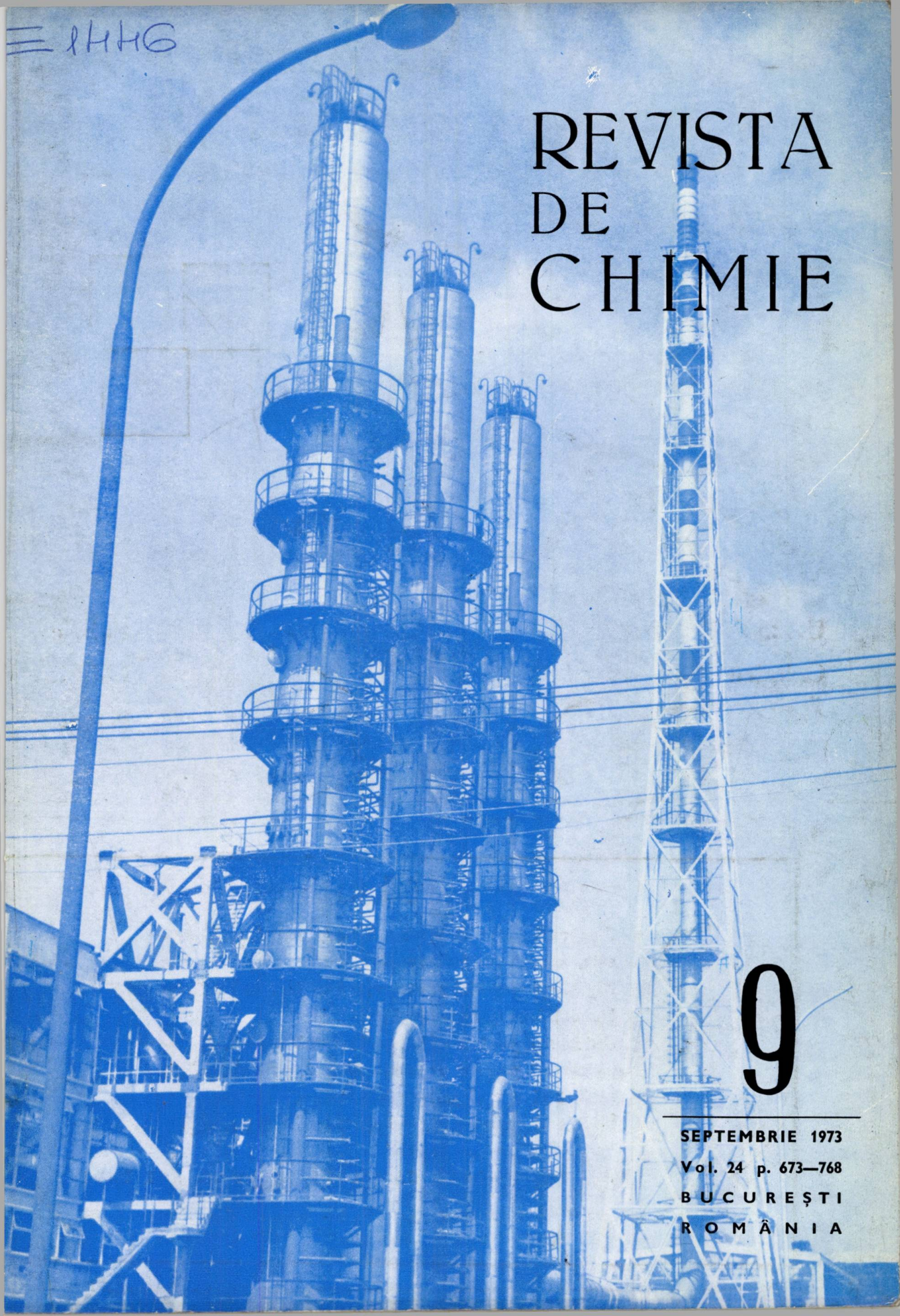
PRODUCE:

- Pigmenți organici pentru industria de lacuri, vopsele, cerneluri și mase plastice
- Pigmenți organici pentru vopsirea în masă a fibrelor celulozice regenerate
- Coloranți pentru vopsirea în masă a hîrtiei
- Coloranți pentru vopsirea hîrtiei prin fulardare
- Înălbitori optici pentru industria de hîrtie
- Înălbitori optici pentru industria de detergenți

SORTIMENTE COMPLETE DE BUNĂ CALITATE

Service la aplicare și informații tehnice se obțin prin Laboratorul de Aplicare Industrială a Coloranților, București, Calea Vitan nr. 112 sector 4, telefon: 21.63.30

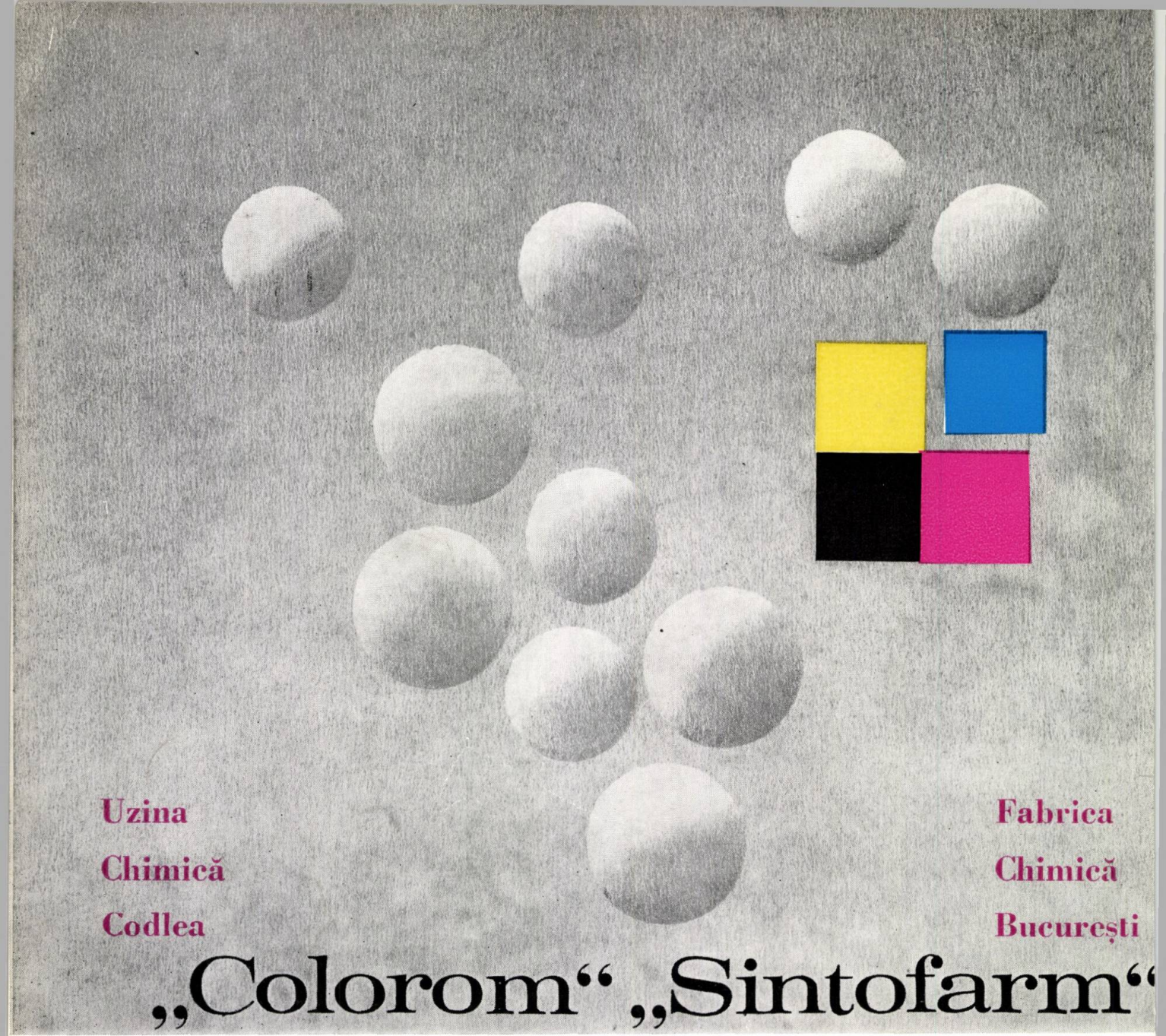
E 1HH6



REVISTA DE CHIMIE

9

SEPTEMBRIE 1973
Vol. 24 p. 673—768
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



Uzina Chimică Codlea

Fabrica Chimică București

„Colorom" „Sintofarm"

PRODUCE:

- **Pigmenți organici pentru industria de lacuri, vopsele, cerneluri și mase plastice**
- **Pigmenți organici pentru vopsirea în masă a fibrelor celulozice regenerate**
- **Coloranți pentru vopsirea în masă a hîrtiei**
- **Coloranți pentru vopsirea hîrtiei prin fulardare**
- **Înălbitori optici pentru industria de hîrtie**
- **Înălbitori optici pentru industria de detergenți**

SORTIMENTE COMPLETE DE BUNĂ CALITATE

Service la aplicare și informații tehnice se obțin prin Laboratorul de Aplicare Industrială a Coloranților, București, Calea Vitan nr. 112 *sector* 4, *telefon:* 21.63.30

Nr. 9
SEPTEMBRIE
VOL. 24
1973

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREŞTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

I. DRIMUŞ, I. IONESCU şi I. VELEA	673—676	Sinteza unui amestec sinergetic de alchil-aril-sulfonat de sodiu şi secundar alchil-sulfat de sodiu
S. ŞERBAN şi P. POPESCU	677—682	Molibdaţi de bismut în procesul de amoxidare a propenei
F. URSEANU şi C. DRĂGHICI	683—685	Derivaţi N-acilaţi ai pirazolantronei
I. SOLACOLU, C. SOLACOLU şi C. GIURCANU	689—692	Compuşi clatraţi ai combinaţiilor coordinative. II. Gradul de compactitate al reţelelor cristaline şi caracterul ligandului tiocian în clatraţii de tipul M $(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$.Ar şi în combinaţiile coordinative suport
ST. IVĂŞCANU, OV. GEORGESCU şi C. NĂSTASE	693—695	Cercetări cu privire la acţiunea corosivă a acidului sulfuric rezidual cu conţinut de substanţe organice
O. RADOVICI, M. V. POPA, E. LUDOŞAN şi V. POPESCU	696—707	Cercetări privind eficienţa inhibitorilor anorganici în sisteme de răcire cu ape industriale
I. MERCEA	708—710	Marcare izotopică pentru controlul saturării unui curent laminar de hidrogen
D. COSTIAN	711—716	Fluidizarea însoţită de schimb ionic. I. Determinarea curbei de segregare
N. ENESCU şi M. MUNTEANU	717—722	Consideraţii asupra regimurilor de funcţionare a transportoarelor şi sitelor vibratoare bimasice
R. I. IATAN	723—727	Aspecte ale ciuruirii prin alunecare, pe sitele din ţesătură
ST. MILCZANOWSKI	728—731	Industria chimică poloneză şi perspectivele ei de dezvoltare

CHIMIE ANALITICĂ

V. MATEICIUC şi M. CONSTANTINESCU	732—735	Consideraţii teoretice şi rezultate experimentale în analiza probelor solide prin spectrometria radiaţiilor X, de fluorescenţă
A. ŞERBĂNESCU	736—740	Cercetări spectrofotometrice asupra reacţiilor de formare a bromindatului şi bromtalatului de albastru maxilon GRL
P. COSTINESCU, C. CONSTANTINESCU şi G. BĂNĂŢEANU	740—742	Studiul spectrofotometric al combinaţiei ionului $[GaCl_4]^-$ cu Victoria Reinblau BO
M. BENŢA şi I. RÎCĂ	743—746	Studiul comparativ al unor metode de analiză spectrală de emisie a zgurelor şi minereurilor aglomerate
C. LITEANU, S. SASU şi D. COSTACHE	747—748	Estimarea limitei de detecţie în metoda cinetică de determinare a vanadiului care catalizează reacţia bromat de potasiu + Bordeaux R
N. CHINDLER	748—752	Consideraţii privind alegerea metodelor de analiză în laboratoarele uzinale din industria siderurgică. II
ŞT. ENACHE	753—754	Cercetări în domeniul controlului de calitate al steroizilor. II. Controlul purităţii şi stabilirea provenienţei impurităţilor prin C.S.S.

CRONICĂ
686

PROGRESE ÎN CHIMIE
755

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
758

DOCUMENTARE
764

CONTENTS

I. DRIMUŞ, I. IONESCU, I. VELEA

The Synthesis of a Synergetic Alkyl-Aryl-Sodium Sulphonate and Secondary Alkyl-Sodium Sulphate Mixture..... 673

S. ŞERBAN, P. POPESCU

Bismuth Molybdates in the Propene Amoxidation Process 677

F. URSEANU, C. DRĂGHICI

N-Acylated Derivates of Pyrazolantrone 683

I. SOLACOLU, C. SOLACOLU, C. GIURCANU

The Clatrated Compounds of Co-ordinative Combinations. II. The Compactness Degree of Crystalline Networks and the Character of the Thiocyane Ligand in the Clatrates of the Type M $(SCN)_2$ (4-$MePy_4$) (4-$MePy)_4$. Ar and in the Co-ordinative Support combinations 689

ST. IVĂŞCANU, OV. GEORGESCU, C. NĂSTASE

Research concerning the Corrosion Action of the Residual Sulphuric Acid with Organic Substance Content 693

O. RADOVICI, M. V. POPA, E. LUDOŞAN, V. POPESCU

Research concerning the Efficiency of Inorganic Inhibitors in Cooling Systems with Industrial Waters..... 696

I. MERCEA

The Isotopic Marking for Controlling the Saturation of a Laminary Hydrogen Current 708

D. COSTIAN

The Fluidization Accompanied by Ionic Exchange. I. Determination of the Segregation Curve 711

N. ENESCU, M. MUNTEANU

Considerations concerning the Working Regimes of Bimassic Conveyors and Vibrating Screens 717

R. I. IATAN

Aspects of Screening by Slipping on Fabric Sieves 723

ST. MILCZANOWSKI

The Polish Chemical Industry and its Developmental Prospects 728

ANALYTICAL CHEMISTRY

V. MATEICIUC, M. CONSTANTINESCU

Theoretical Considerations and Experimental Results in the Analysis of Solid Tests by X-Ray Fluorescence Spectrometry 732

I. Drimuş, I. Ionescu, I. Velea: **The Synthesis of a Synergetic Alkyl-Aryl-Sodium Sulphonate and Secondary Alkyl-Sodium Sulphate Mixture**

A fraction of *n*-alkanes with 11 . . . 13 carbon atoms in the molecule, separated from the lamp oil by means of molecular sieves has been used as a raw material.
By oxidation of alkanes with molecular oxigen, in the absence of catalysts, these are transformed into secondary *n*-alcohols.
Benzene is then alkylated with secondary alcohols with normal chain, in the presence of sulphuric acid and the mixture is sulphonated-sulphatised. After neutralization, a synergetic mixture of *n*-alkyl-aryl-sodium sulphonate and secondary sodium alkylsulphate, characterised by a good washing power and a biodegradability of at least 90% is obtained.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 9, p. 673
D.C. 547.279.53

S. Şerban, P. Popescu: **Bismuth Molybdates in the Propene Amoxidation Process**

The behaviour of the different bismuth molybdates prepared by coprecipitation at a slightly acid pH has been studied by means of the experimental installation with impulse microreactor.
The correlations between the reduction capacity with reactant impulses $C_3H_6 + NH_3$, the reoxidation speed with oxigen impulses and the catalytical activity are established.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 9, p. 677
D.C. 66.094.37:546.776'87

F. Urseanu, C. Drăghici: **N-Acylated Derivates of Pyrazolantrone**

The paper presents the way of obtaining 2-acetylantra/1,9-cd/pyrazol-6-one by treating antra/1,9-cd/pyrazol-6 (2H) — one with acetic anhydride and the 2-benzoilantra/1,9-cd/pyrazol-6-one by treating antra/1.9-cd/pyrazol-6 (2H) — one with benzoil chloride in ortho-dichlorebenzene.
The reaction conditions and the results of spectral analyses (U.V., visible and I.R.) to which the products obtained have been subject are described.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 9, p. 683
D.C. 668.812.55

I. Solacolu, C. Solacolu, C. Giurcanu: **The Clatrated Compounds of Co-ordinative Combinations. II The Compactness Degree of Crystalline Networks and the Character of the Thiocyane Ligand in the Clatrates of the Type M $(SCN)_2$ (4-$MePy)_4$. Ar and in the Co-ordinative Support Combinations**

The data are given of a diffractometric study with X-rays of the clatrates of the M $(SCN)_2$ (4-$MePy)_3$. xylene type, in which M = Ni, Co and support of the combinations M $(SCN)_2$ (4-$MePy)_3$, in which $n = 2, 4$. The infrared spectrophotometric study allowed to determine the ambidented character of the thiocyan ligand in the co-ordinative combinations M $(SCN)_2$ (4-$MePy)_4$ and in the clatrates with *p*-cylene. The crystallographic data confirm a structural model previously suggested in a study on dissociation equilibria.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 9, p. 689
D.C. 541.486.

Şt. Ivăşcanu, Ov. Georgescu, C. Năstase: **Research concerning the Corrosion Action of the Residual Sulphuric Acid with Organic Substance Content**

The paper contains a series of experimental researches concerning the corrosive action of the residual sulphuric acid at 20—30% with a content of organic substances of 4—6% on low- and high alloyed steels as well as on lead and copper.
The experiments show a high corrosion degree in poorly alloyed steels whereas in the case of highly alloyed steels, lead and copper the corrosion was much lower. On the basis of the results obtained, construction materials are suggested for the equipment used for conveying and storing the residual sulphuric acid.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 9, p. 693
D.C.661.25:620.193

O. Radovici, M. V. Popa, E. Ludoşan, V. Popescu: **Research concerning the efifciency of Inorganic Inhibitors in Cooling Systems with Industrial Waters**

The paper contains a study concerning the efficiency of some inhibitors and inhibitor mixtures in the installations of cooling circuits with softened or demineralised water with a Cl- content comprised between 0—170 ppm and $pH = 4.4—9,1$. A first selection of the inhibitors and mixtures has been made by the weight loss method (static regime), their efficiency being followed at temperatures between 25 and 80°C. Tests in dynamic regime have also been made by using the inhibitors which ensured in static regime a corrosion reduction of more than 50%. By means of the potentiostatic method, electrochemical studies have been made concerning the action of the inhibitors which gave corrosion reductions of more than 70% by the weight loss method in dynamic regime.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 9, p. 696
D.C. 620.197.3

D. Costian: **The Fluidization Accompanied by Ionic Exchange. I. Determination of the Segregation Curve**

The paper studies the exchange of the ions $Cu^{2+} - H^+$ on cationite granules Daction CS—6P in fluidised layer. By using the radionuclide ^{64}Cu, there have been determined the particle segregation curve and its empirical equation.
By comparing the segregation curve obtained with the literature data it results in the studied case an improved segregation mainly due to the quality of the ionite used.
It has been established that the optimum fluidization speed is 1.6 v_{mf} Cu for which a laminary flowing regime is still maintained. Equations have been determined for the variation in the density and the average diameter of the granules as a function of the resin saturation degree.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 9, p. 711
D.C. 661.183.12:66.096.5

A. ŞERBĂNESCU

Spectrophotometric Research concerning the Formation Reactions of Maxilon Blue GRL Bromindate and Bromtalate 736

P. COSTINESCU, C. CONSTANTINESCU, G. BĂNĂŢEANU

A Spectrophotometric Study of the Combination of Ion ($GaCl_4$) with Victoria Reinblau B.O. 740

M. BENŢA, I. RÎCĂ

A Comparative Study of Some Spectral Emission Analysis Methods of Slags and Agglomerated Ores 743

C. LITEANU, S. SASU, D. COSTACHE

Estimating the Detection Limit in the Kinetic Method for Vanadium Determination which Catalyses the Potassium Bromate + Bordeaux R. Reaction 747

N. CHINDLER

Some Considerations concerning the Choice of Analytical Methods in Works Laboratories in the Siderurgical Industry. II. 748

ŞT. ENACHE

Research Work in the Field of Steroid Quality Control. II. 753

N. Enescu, M. Munteanu: **Considerations concerning the Working Regimes of Bimassic Conveyors and Vibrating Screens**

The author discuss the case of the vibrating machines from the category of conveyors and vibrating screens with two masses in movement. By analysing the solutions of the differential equations of the movement of the two masses connected by elastic elements, they study the dynamic behaviour of the system in stable movement regime. The frequency zones of some working regimes are established as related with the resonance frequencies. In this context, the influence is studied in the variation, the mass ratio and in the elastic constant ratio on the parameters of the working part vibration.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 717
D.C. 621.928.235

A. Şerbănescu: **Spectrophotometric Research concerning the Formation Reactions of Maxilon Blue GRL Brominadate and Bromtalate**

It has been found that the maxilon -blue GRL, a basic dye of the oxazinic type forms complex established combinations and sensitive and selective reactions with the $InBr_4$ and $Tl\ Br_4$ anions. The organic dye studied displayed appreciable analytical properties. The optimum reaction conditions have been established and some new methods have been worked out for the quantitative determination of indium and thalium.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 736
D.C. 543.41:661.814.4

M. Benţa, I. Rîcă: **A Comparative Study of Some Spectral Emission Analysis Method s of-Slags and Agglomerated Ores**

A spectral emission analysis method for pulverulent tests with previous melting applicable to the analysis of slags and agglomerated ores is presented.
The test to be analysed melts in the presence of a fusing mixture having as main components lithium tetraborate and cobalt thiooxide. The melt is crushed and mixed with graphite. The pastil is used as electrode in the excitation process.
This test preparation process is applied to the spectral analysis with photographic recording as well as in the case of the spectrometric analysis with direct reading. The precision and accuracy are examined for both variants of spectrum recording, obvious advantages being associated with the direct recording variant.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 743
D.C. 543.423:669.01

C. Liteanu, S. Sasu, D. Costache: **Estimating the Detection Limit in the Kinetic Method for Vanadium Determination which Catalyses the Potassium + Bordeaux R. Reaction**

One has calculated the detection limit in the determination of vanadium which catalyses the potassium + Bordeaux R. reaction, by using the two-step model, respectively the decision level notion and the Neyman — Pearson criterion from the signal identification theory for estimating this decision level on the basis of a false probability P_{10}. Considering $P_{10} = 0.001$ and a proper probability $P_{11} = 0.998$, one obtains for the detection limit $Cd = 1.11.\ 10^{-8}$ g V/ml.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 747
D.C. 543.06:546.881

СОДЕРЖАНИЕ

И. ДРИМУШ, И. ИОНЕСКУ, И. ВЕЛЯ

Синтез синергетической смеси алкил-арил-сульфонат натрия и побочного алкил- сульфат натрия 673

С. ШЕРБАН, П. ПОПЕСКУ

Молибдаты бисмута в процессе амоксидирования пропена 677

Ф. УРСЯНУ, К. ДРЭГИЧ

Производные N -ацилаты пиразолантрона..... 683

И. СОЛАКОЛУ, К. СОЛАКОЛУ, К. ДЖУРКАНУ

Клатратные соединения координативных комбинаций. II. Степень компактности кристаллических цепей и характер тиоцианового лиганда в клатратах типа $M(SCN_2$ (4-MePy)4. Ar и в координативных опорных комбинациях 689

ШТ. ИВЭШКАНУ, ОВ. ДЖЕОРДЖЕСКУ, К. НЭСТАСЕ

Исследования по коррозирующему действию остаточной серной кислоты с содержанием органических веществ 693

И. Дримуш, И. Ионеску, И. Веля: **Синтез синергетической смеси алкил арил-сульфонат натрия и побочного алкил-сульфат натрия**

В качестве сырья используется фракция *n*-алканы с 11...13 атомами углерода в молекуле, отделенных из очищенного керосина при помощи молекулярных сит. Окислением алканов молекулярным кислородом, в отсутствии катализаторов, они превращаются в *n*-побочные спирты. Потом алкилируется бензол с побочными спиртами с нормальной цепью, в присутствии серной кислоты, а смесь сульфонируется-сульфатируется. После неитрализации получается синергетическая смесь *n*-алкил-арилсульфонат натрия и побочная алкильсульфат натрия, который характеризуется хорошей промывной способностью и биодеградацией в минимум 90%.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 673
Д.К. 547. 279. 53

С. Шербан, П. Попеску: **Молибдаты бисмута в процессе амоксидирования пропена**

Пользуясь опытной установкой с импульсным микрореактором, изучают поведение различных молибдатов бисмута приготовленных путем соосаждения при слабо кислотном pH.
Устанавливаются корреляции между способностью восстановления реактирующих импульсов $C_3H_6 + NH_3$, скоростью реокисления кислородными импульсами и каталитической деятельностью.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 677
Д.К. 66.094.37: 546.776 87

Ф. Урсяну, К. Дрэгич: **Производные *N*-ацилаты пиразолантрона**

В работе приводится получение 2-ацетилантра (1,9 cd) пиразол-6, путем обработки антра 1,9-cd/ пиразол-6 (2H) с уксусным ангидридом и 2-бензоилантра (1,9 cd) пиразол-6 путем обработки антра 1,9-cd/ пиразол-6 (2H) с хлористым бензоилом в орто-ди-хлорбензоле. Описываются условия реакции и результаты спектральных анализов (У. Ф, видимый и И.К.) которым были подвергнуты полученные продукты.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 683
Д.К. 668. 812.55

И. Солаколу, К. Солаколу, К. Джуркану: **Клатратные соединения координативных комбинаций. II. Степень компактности кристаллических цепей и характер тиоцианового лиганда в клатратах типа $M(SCN)_2$ (4—MePy)$_4$ Ar и в координативных опорных комбинациях**

Приводятся данные полученные в диффрактометрическом изучении лучами X клатратов типа $M(SCN)_2$ (4—MePy)$_4$ р. ксилен где M=Ni, Co и опорных комбинации $M(SCN)_2$ (4—MePy)n где n = 2,4. Спектрофотометрическое инфракрасное изучение позволило определить двуодонтологический характер тиоцианового лиганда в координативных комбинациях $M(SCN)_2$ (4—MePy)$_4$ и в клатратах с р-ксиленом. Кристаллографические данные проверяют структуральную модель предложенную раньше из изучения разъединенных равновесий.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 688
Д.К. 541,488

О. РАДОВИЧ, М. В. ПОПА, Е. ЛУДОШАН, В. ПОПЕСКУ
Исследования по эффективности неорганических ингибиторов в системе охлаждения промышленной водой 696

Ю. МЕРЧА
Меченные изотопы для контроля насыщенности ламинарного потока кислорода 708

Д. КОСТИАН
Флюидизация сопровождаемая ионообменом. 1. Определение кривой сегрегации 711

Н. ЕНЕСКУ, М. МУНТЯНУ
Соображения относительно режимов работы транспортеров и вибрационных двумассных сит.... 717

Р. И. ЯТАН
Аспекты по просеиванию путем скольжения, по ситам из ткани 723

ШТ. МИЛЧАНОВСКИ
Польская химическая промышленность и её перспективы развития 728

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. МАТЕЙЧУК, М. КОНСТАНТИНЕСКУ
Теоретические соображения и опытные резуьтаты при анализе твердых проб путем флуоресцентной спектрометрии радиации X..... 732

А. ШЕРБЭНЕСКУ
Спектрофотометрические исследования по реакциям образования бромината и бромталата синего максилон GRL 736

П. КОСТИНЕСКУ, К. КОНСТАНТИНЕСКУ, Г. БЭНЭЦЯНУ
Спектрофотометрическое изучение комбинации иона $[GaCl_4]^-$ с Виктория Райнблау В.О. 740

М. БЕНЦА, И. РЫКЭ
Сравнительное изучение некоторых методов спектрального эмиссионого анализа шлаков и агломератов руды 743

К. ЛИТЯНУ, С. САСУ, Д. КОСТАКЕ
Оценка предела детектирования в кинетическом методе по определению ванадия который катализирует реакцию бромат калия + бордо R 747

Н. КИНДЛЕР
Соображения относительно выбора методов анализа в заводских лабораториях черной металлургии 748

Ш. ЕНАКЕ
Исследования в области качественного контроля стероидов. II. 753

Шт. Ивэшкану, Ов. Джеорджеску, К. Нэстасе: **Исследования по коррозирующему действию остаточной серной кислоты с содержанием органических веществ.**

Работа содержит ряд опытных исследований относительно коррозирующего действия 20—30% остаточной серной кислоты с содержание 4—6% органических веществ на некоторые стали слабо и сильно легированных, а также на свинец и на медь.
Опыты показывают на высокую степень коррозии у слабо легированных сталей, а для высоко легированных сталей, для свинца и меди коррозия на много меньше. На основание полученных результатов рекомендуются строительные материалы для тяглового оборудования, транспортировки и складирования остаточной серной кислоты.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 693
Д.К. 661.25:620.193

О. Радович. М. В. Попа, Е. Лудошан, В. Попеску: **Исследования по эффективности неорганических ингибиторов в системе охлаждения промышленной водой**

Работа содержит изучение по эффективности ряда ингибиторов и ингибиторных смесей в установках охладительных потоков с умягченной или деминерализованной водой с содержанием Cl^-—между 0—170 ppm и $pH = 4{,}4—9{,}1$. Методом потери в весе (статический режим), провели первую селекцию ингибиторов и смесей, преследуя их эффективность при температуре между 25—80 °C. Были произведены также испытания в динамическом режиме с использованием ингибиторов, которые обеспечили в статическом режиме снижение коррозии на более 50%. Применяя потенциостатический метод были проведены электрохимическое изучение по действию ингибиторов которые дали снижение коррозии на более 70% методом потери в весе в динамическом режиме.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 696
Д.К. 620.197.3

Д. Костиан: **Флюидизация сопровождаемая ионообменом. I. Определение кривой сегрегации.**

В работе изучается ионообмен Cu^{2+}—H^+на гранулах катионита Дактион CS—6P в флюидизированном слое. Используя радионуклид^{64} Cu определили кривую сегрегации частичек и ее эмпирическое уравнение. Установили что оптимальная скорость флюидизирования равна $1{,}6v_{mf}$ Cu для которой сохраняют еще режим ламинарного течения. Были определены уравнения для изменения плотности и среднего диаметра гранул в зависимости от степени насыщенности смолы. Установили предельные условия по наличию сегрегации в зависимости от плотности, изменения объема и гранулометрического интервала частичек в условиях незначительного смешения в флюидизированном слое.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 711
Д.К. 661.183.12:66.096.5

Н. Енеску, М. Мунтяну: **Соображения относительно режимов работы транспортеров и вибрационных двумассных сит.**

В работе обсуждается вопрос вибрационных машин из категорий транспортеров и вибрационных сит с двумя массами в движении. Из анализа решений дифференциальных уравнений по движению этих двух масс связанных упругими элементами изучают динамическое поведение системы в устойчивом режиме движения. Устанавливаются зоны частоты ряда режимов работы в отношений частоты резонанса. В этом контексте изучается влияние отношения масс и отношения упругих констант на параметры вибрации рабочего органа.

Rev. Chim. **24**, nr. 9, p. 717
Д.К. 621.928.235

А. Шербэнеску: **Спектрофотометрические исследования по реакциям образования бромината и бромталата синего максилон GRL**

Изучали и установили что синий максилон GRL, основной краситель оксазинового типа, образует установленные комплексные комбинации и чувствительные селективные реакции с анионами $In\ Br_4^-$ $Tl\ Br_4^-$. Органический исследуемый краситель, обнаруживая ценные аналитические свойства, установили оптимальные условия реакции и создали новые методы по количественному определению индия и таллия.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 736
Д.К.543.41:668.814.4

М. Бенца, И. Рыкэ: **Сравнительное изучение некоторых методов спектрального эмиссионного анализа шлаков и агломератов руды.**

Приводится метод спектрального эмиссионного анализа порошкообразных проб с предварительным расплавом применительно для анализа шлаков и агломерированной руды. Проба для анализа расплавляется в присутствие расплавленной смеси имеющей в качестве основных компонентов тетраборат лития и тиоксид кобальта. Расплав раздробляется и смешивается с графитом. Пастила применяется в качестве электрода в процессе возбуждения. Этот способ приготовления проб применяется как для спектрального анализа с фотографическим изображением так и в случае спектрометрического анализа с прямым чтением. Рассматривается точность и правильность для обоих вариантов записи спектров, вариант с непосредственной записью представляя большие преимущества.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 743
Д.К. 543.423:669.01

К. Литяну, С. Сасу, Д. Костаке: **Оценка предела детектирования в кинетическом методе по определению ванадия который катализирует реакцию бромат калия + бордо R**

Расчитывают предел детектирования при определении ванадия который катализирует реакцию бромата калия бордо R применяя двуступенчатую модель, т.е. понятие об уровне решения и критерий Нейман-Пирсон из теории идентифицирования сигналов по оцеике этого этого уровня решения на основе фальшивой вероятности P_{10}. Принимая $P_{10} = 0{,}001$ и вероятность $P_{11} = 0{,}998$ получают для предела детектирования $Cd = 1{,}11.10^{-8} g/Vml$

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 747
Д.К. 543. 06: 546.881

INHALT

I. DRIMUŞ, I. IONESCU, I. VELEA

Synthese eines synergetischen Alkyl-Aryl-Natriumsulfonatgemisches und eines sekundären Alkyl-Natriumsulfatgemisches 673

S. ŞERBAN, P. POPESCU

Wismutmolybdate im Amoxydationsprozess des Propans 677

F. URSEANU, C. DRĂGHICI

N-azylierte Derivate des Pyrazolanthrons 683

I. SOLACOLU, C. SOLACOLU, C. GIURCANU

Einschlussverbindungen koordinativer Zusammensetzungen .II. Verdichtungsgrad der Kristallgitter und Art der Thiozyanligands in Einschlussverbindungen Typ $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. Ar und koordinative Trägerzusammensetzungen 689

ST. IVĂŞCANU, OV. GEORGESCU, C. NĂSTASE

Untersuchungen in bezug auf die Korrosionswirkung der anfallenden Schwefelsäure mit Gehalt an organischen Stoffen 693

O. RADOVICI, M. V. POPA, E. LUDOŞAN, V. POPESCU

Untersuchung der Wirksamkeit anorganischer Inhibitoren in Kühlsystemen mit Industriewasser 696

D. COSTIAN

Von Ionenaustausch begleitete Fluidisierung .I. Bestimmung der Segregationskurve 711

N. ENESCU, M. MUNTEANU

Erwägungen in bezug auf die Betriebsbedingungen der doppelmassigen Stossiebapparate und Fördereinrichtungen 717

R. I. IATAN

Aspekte des Gleitdurchwurfs auf Gewebesieben 723

ST. MILCZANOWSKI

Die polnische Chemieindustrie und ihre Entwicklungsperspektiven 728

ANALYTISCHE CHEMIE

V. MATEICIUC, M. CONSTANTINESCU

Theoretische Erwägungen und Versuchsergebnisse in der Analyse fester Probekörper durch Spektrometrie der Fluoreszenz-Röntgenstrahlung 732

A. ŞERBĂNESCU

Spektrophotometrische Untersuchungen in bezug auf die Entstehungsreaktion des Bromindats und des Bromthallats Maxilon-Blau GRL 736

I. Drimuş, I. Ionescu, I. Velea: **Synthese eines synergetischen Alkyl-Aryl-Natriumsulfonatgemisches und eines sekundären Alkyl-Natriumsulfatgemisches**

Als Ausgangsstoff wird eine Fraktion von *n*-Alkanen mit 11 . . 13 Kohlenstoffatomen im Molekül verwendet, die aus Leuchtöl mit Hilfe der Molekularsiebe abgetrennt wurden. Durch Oxydation der Alkane mit molekularem Sauerstoff in Abwesenheit von Katalysatoren, werden diese in sekundäre *n*-Aklohole verwandelt. Sodann wird das Benzol mit sekundären Alkoholen mit normaler Kette, in Gegenwart von Schwefelsäure alkyliert und das Gemisch sulfoniert- sulfatiert. Nach der Neutralisierung fällt ein synergetisches *n* Alkyl-Aryl-Natriumsulfonatgemisch und ein sekundäres Alkyl-Natriumsulfatgemisch an, das sich durch eine gute Waschkraft und eine biozersetzende Wirkung von Minimum 90% auszeichnet.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 673
D.K. 547. 279.53

S. Şerban, P. Popescu: **Wismutmolybdate im Amoxydationsprozess des Propans**

Mit Hilfe einer Versuchsanlage mit Impulsmikroreaktor wird das Verhalten verschiedener Wismutmolybdate untersucht, die durch Gesamtfällung bei schwach sauerem pH bereitet wurden.
Es werden Korrealtionen zwischen der Reduktionsfähigkeit mit Reaktanzimpulsen $C_3H_6 + NH_3$, der Reoxaydationsgeschwindigkeit mit Sauerstoffimpulsen und der katalytischen Tätigkeit aufgestellt.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 677
D.K. 66.094.37:546.776.87

F. Urseanu, C. Drăghici: **N-azylierte Derivate des Pyrazolanthrons**

Es wird die Gewinnung des 2-Azetylanthra/1,9-cd/-6-Pyrazolons durch Behandlung des Anthra/1,9-cd/-6-Pyrazolons (2H) mit Azetinanhydrat und des 2-Benzoilanthra/1,9-cd/-6-Pyrazolans durch Behandlung des Anthra/1,9-cd/-6-Pyrazolons mit Benzoilchlorid in Orto-Dichlorbenzol, dargelegt. Es werden die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse der Spektralanalysen (Ultraviolett, sichtbar und Infrarot), denen diese Erzeugnisse unterzogen wurden, beschrieben.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 683
D.K. 668.812.55

I. Solacolu, C. Solacolu, C. Giurcanu: **Einschlussverbindungen koordinativer Zusammensetzungen .II. Verdichtungsgrad der Kristallgitter und Art des Thiozyanligands in Einschlussverbindungen Typ $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. Ar und koordinativen Trägerzusammensetzungen**

Die Verfasser beschreiben die Ergebnisse einer difraktiometrischen Untersuchung mit Röntgenstrahlen der Einschlussverbindungen Typ $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. p-Xylol, in dem M = Ni.Co und der Trägerzusammensetzungen $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)n$, in der $n = 2{,}4$ ist. Eine IR-spektrophotometrische Untersuchung ermöglichte die Bestimmung des doppeldentalen Charakters des Thiozyanligands in den koordinativen Zusammensetzungen $M(SCNO)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$ und den Einschlussverbindungen mit p-Xylol. Die kristallographischen Daten bestätigen ein Gefügemodell, das vorangehend in der Untersuchung der Dissoziationsgleichgewichte vorgeschlagen wurde.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 688
D.K. 541.486

St. Ivăşcanu, Ov. Georgescu, C. Năstase: **Untersuchungen in bezug auf die Korrosionswirkung der anfallenden Schwefesäure mit Gehalt an organischen Stoffen**

Die Verfasser unternahmen eine Reihe von Untersuchungen im Zusammenhang mit der Korrosionswirkung der anfallenden 20–30%-igen Schwefelsäure mit einem Gehalt von 4–6% organischen Stoffen auf schwach und hochlegierte Stähle, sowie auf Blei und Kupfer. Die Versuche ergaben einen hohen Korrosionsgrad bei schwachlegierten Stählen, während bei hochlegierten Stählen, bei Blei und Kupfer eine geringere Korrosionswirkung zu verzeichnen ist. Aufgrund der erzielten Ergebnisse werden entsprechende Werkstoffe für die Anlagen zur Beförderung und Lagerung der anfallenden Schwefelsäure empfohlen.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 693
D.K. 661.25:620.193

O. Radovici, M. V. Popa, E. Ludoşan, V. Popescu: **Untersuchung der Wirksamkei anorganischer Inhibitoren in Kühlsystemen mit Industriewasser**

Die Verfasser untersuchten die Wirksamkeit einiger Inhibitoren und Inhibitorengemische in Kühlumlaufanlagen mit enthärtetem oder entmineralisiertem Wasser und einem Gehalt an Cl^- von 0–170 ppm und pH = 4,4–9,1. Durch die Methode des Gewichtabgangs (statische Betriebsweise), wurde eine erste Sichtung der Inhibitoren und deren Gemische vorgenommen und deren Wirksamkeit im Temperaturbereich 25–80°C verfolgt. Bei Versuchen in dynamischer Betriebsweise wurden Inhibitoren verwendet, die in statischer Betriebsweise einen Korrosionsrückgang von mehr als 50% gesichert haben. Mit Hilfe der potentiostatischen Methode wurden elektrochemische Studien in bezug auf die Wirkung der Inhibitoren durchgeführt, die eine mehr als 70%-ige Korrosionsverminderung, durch die Methode des Gewichtabgangs in dynamischer Betriebsweise ergeben haben.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 696
D.K. 620.197.3

D. Costian: **Von Ionenaustausch begleitete Fluidisierung .I. Bestimmung der Segregationskurve**

Der Ionenaustausch $Cu^{2+} - H^+$ auf Kationenaustauscherkörnern Daction CS–6P wird in der Wirbelschicht untersucht. Mit Hilfe des Radionuklids ^{64}Cu wurden die Segregationskurve der Teilchen und die empirische Gleichung ermittelt. Es wurde festgestellt, dass die optimale Fluidisierungsgleichung bei 1,6 v_{mf} Cu liegt, bei der noch laminare Fliessbedingungen beibehalten werden können. Für die Änderung der Dichte und des durchschnittlichen Durchmessers der Körner wurde, im Verhältnis zum Sättigungsgrad des Harzes Gleichungen aufgestellt. Im Verhältnis zur Dichte, der Volumenänderung und dem granulometrischen Teilchenabstand wurde, unter Voraussetzung einer vernachlässigbaren Vermischung in der Wirbelschicht, die Grenzbedingungen der Segregationsexistenz bestimmt-

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 711
D.K. 661.183.12:66.096.5

P. COSTINESCU, C. CONSTANTINESCU, G. BĂNĂȚEANU

Spektrophotometrische Untersuchung des Ions $(GaCl_4)^-$ mit Victoria Reinblau BO 740

N. BENȚA, I. RÎCĂ

Vergleichsstudium einiger Methoden der Emissions-Spektralanalyse der Schlacken und gesinterten Erze 743

C. LITEANU, S. SASU, D. COSTACHE

Bewertung der Nachweisgrenze in der kinetischen Bestimmungsmethode des Vanadiums, das die Reaktion Kaliumbromat + Bordeaux R katalysiert 747

N. CHINDLER

Erwägungen in bezug auf die Wahl der Analysemethoden in den Werklaboratorien der Hüttenindustrie (II)..... 748

ST. ENACHE

Untersuchungen im Bereich der Gütekontrolle der Steroide. II. 753

N. Enescu, M. Munteanu: **Erwägungen in bezug auf die Betriebsbedingungen der doppelmassigen Stossiebapparate und Fördereinrichtungen**

Die Verfasser behandeln das Problem der Vibrationsmaschinen für den Fall der Fördereinrichtungen und Stossiebapparate mit Doppelmassenbewegung. Durch Analyse der Differentialgleichungen der Bewegung beider Massen, die durch elastische Elemente miteinander verbunden sind, kann das dynamische Verhalten des Systems in stabilem Bewegungszustand untersucht werden. Es werden die Frequenzzonen einiger Betriebsbedingungen im Verhältnis zu den Resonanzfrequenzen festgelegt. In diesem Sinne wird auch der Einfluss einer Veränderung des Massenverhältnises und des Verhältnisses der elastischen Konstanten auf die Vibrationsparameter des Arbeitsorgans untersucht.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 717
D.K. 621.928.235

A. Şerbănescu: **Spektrophotometrische Untersuchungen in bezug auf die Entstehungsreaktionen des Bromindats und Bromthallats Maxilon-Blau GRL**

Die Verfasserin untersuchte und ermittelte, dass Maxilon-Blau GRL, ein basischer Oxazinkfarbstoff feststehende komplexe Zusammensetzungen und sensibele Reaktionen mit den Anionen $InBr_4^-$ und $TlBr_4^-$ ergibt. Der untersuchte organische Farbstoff weist bemerkenswerte analytische Eigenschaften auf, wodurch optimale Reaktionsbedingungen festgelegt und neue Methoden zur Mengenbestimmung des Indiums und Thalliums ermittelt werden konnten.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 736
D.K. 543.41:668.814.4

M. Benţa, I. Rîcă: **Vergleichsstudium einiger Methoden der Emissions-Spektralanalyse der Schlacken und gesinterten Erze**

Es wird eine Methode der Emissions-Spektralanalyse für pulverförmige Proben mit vorangehender Schmelzug dargelegt. Diese Methode kann bei der Analyse von Schlacken und gesinterten Erzen angewandt werden. Die zu analysierende Probe wird in Gegenwart eines Zuschlaggemisches, das hauptsächlich Lithiumtetrabromat und Kobaltthioxyd enthält, geschmolzen. Die Schmelze wird zerkleinert und mit Graphit vermischt. Die Pastille wird als Elektrode im Anregungsprozess verwendet. Dieses Vorbereitungsverfahren der Probekörper wird sowohl bei der Spektralanalyse mit fotografischer Aufzeichnung als auch im Falle der spektrometrischen Analyse mit direkter Ablesung angewandt. Es werden die Präzision und Genauigkeit für beide Varianten der Spektrenaufzeichnung untersucht. Eine direkte Aufzeichnung weist eindeutige Vorteile auf.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 743
D.K. 543.423:669.01

C. Liteanu, S. Sasu, D. Costache: **Bewertung der Nachweisgrenze in der kinetischen Bestimmungsmethode des Vanadiums. das die Reaktion Kaliumbromat + Bordeaux R katalysiert**

Es wurde die Nachweisgrenze für die Bestimmung des Vanadiums berechnet, das die Reaktion des Kaliumbromats + Bordeaux R katalysiert. Zu diesem Zweck wurde das zweistufige Modell bzw. der Begriff „Erkenntnisstand" und das Kriterium Neyman – Pearson aus der Theorie des Signalnachweises für die Bewertung dieses Erkenntnisstandes, aufgrund einer falschen Wahrscheinlichkeit P_{10} angewandt. Ausgehend von der Annahme, dass $P_{10} = 0{,}001$ ist und dass die eigentliche Wahrscheinlichkeit bei $P_{11} = 0{,}998$ liegt, wird eine Nachweisgrenze von $C_d^- = 1{,}11.10^{-8}$ g V/ml erzielt.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 747
D.K. 543.06:546.881

SOMMAIRE

I. DRIMUȘ, I. IONESCU, I. VELEA

La synthèse d'un mèlange synergétique d'alykyl-aryl-sulfonate de sodium et secondaire alkyl-sulfate de sodium..... 673

S. ȘERBAN, P. POPESCU

Molybdates de bismuth dans le processus d'amoxydation du propène..... 677

F. URSEANU, C. DRĂGHICI

Dérivés N-acylés de la pyrazolantrone 683

I. SOLACOLU, C. SOLACOLU, C. GIURCANU

Composés clatrés des combinaisons coordinatives. II. Le degré de compacité des réseaux cristallins et le caractère du ligand thiocyen dans les clatrates du type $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. Ar et dans les combinaisons coordinatives support 689

ST. IVĂȘCANU, OV. GEORGESCU, C. NĂSTASE

Recherches concernant l'action corrosive de l'acide sulfurique résiduel à teneur en substances organiques 693

I. Drimuș, I. Ionescu, I. Velea: **La synthèse d'un mélange synergétique d'alkyl-aryl-sulfonate de sodium et secondaire alkyl-sulfate de sodium**

Comme matière première, on a utilisé une fraction de n-alcanes avec 11... 13 atomes de carbone dans la molécule séparés du lampant à l'aide des tamis moléculaires.
Par l'oxydation des alcanes à l'oxygène moléculaire, en l'absence des catalyseurs, ceux-ci sont transformés en n-alcools secondaires.
Le benzène est ensuite alkylé avec les alcools secondaires à chaîne normale, en présence de l'acide sulfurique et le mélange est sulfoné – sulfaté. Après la neutralisation, on obtient un mélange synergétique de *n*-alkylarylsulfonate de sodium et secondaire alkylsulfate de sodium, caractérisé par une bonne puissance de lavage et une biodégradabilité d'au moins 90%.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 673
C.D. 547.279.53

S. Şerban, P. Popescu: **Molybdates de bismuth dans le processus d'amoxydation du propène**,

Le comportement des différents molybdates de bismuth préparés par coprécipitation à un *p*H faiblement acide a été étudié à l'aide d'une installation expérimentale avec microréacteur aux impulsions. Des corrélations sont établies entre la capacité de réduction aux impulsions réactantes $C_3H_6 + NH_3$ la vitesse de réoxydation aux impulsions d'oxygène et l'activité catalytique.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 677
C.D. 66.094.37:546.776'87

F. Urseanu, C. Drăghici: **Dérivés N-acylés de la pyrazolantrone**

On présente l'obtention de la 2-acétylantra/1,9-cd/pyrazol-6-one, en traitant l'antra/1,9-cd/pyrazol-6 (2H)-one à l'anhydride acétique et de la 2-benzoil-antra/1,9-cd/pyrazol-6-one en traitant l'antra/1,9-cd/ pyrazol-6 (2H)-one au chlorure de benzoil en ortho-dichlorebenzène.
On décrit les conditions de réaction et les résultats des analyses spectrales (U.V., visible et I.R.), auxquelles les produits obtenus ont été soumis.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 683
C.D. 668.812.55

I. Solacolu, C. Solacolu, C. Giurcanu: **Composés clatrés des combinaisons coordinatives. II. Le degré de compacité des réseaux cristallins et le caractère du ligand thiocyen dans les clatrates du type $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. Ar et dans les combinaisons coordinatives support**

On présente les données obtenues dans l'étude diffractométrique aux rayons X des clatrates du type $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. *p*-xylène, où M = Ni, Co et des combinaisons support $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_n$, où $n = 2{,}4$. L'étude spectrophotométrique en infrarouge a permis de déterminer le caractère ambivalent du ligand thiocien dans les combinaisons coordinatives $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$ et dans les clatrates au *p*-xylène. Les données cristallographiques vérifient un modèle structural proposé antérieurement à partir de l'étude des équilibres de dissociation.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 688
C.D. 541.486.

O. RADOVICI, M. V. POPA, E. LUDOȘAN V. POPESCU

Recherches sur l'efficience des inhibiteurs inorganiques dans des systèmes de refroidissement aux eaux industrielles.. 696

I. MERCEA

Marquage isotopique pour le contrôle de la saturation d'un courant laminaire d'hydrogène 708

D. COSTIAN

La fluidisation accompagnée d'échange ionique. I. Détermination de la courbe de ségrégation 711

N. ENESCU, M. MUNTEANU

Considérations sur les régimes de fonctionnement des transporteurs et des tamis vibrants à deux masses..... 717

R. I. IATAN

Aspects du criblage par glissement sur les tamis en tissu 723

ST. MILCZANOWSKI

L'industrie chimique polonaise et ses perspectives de développement 728

CHIMIE ANALYTIQUE

V. MATEICIUC, M. CONSTANTINESCU

Considérations théoriques et résultats expérimentaux dans l'analyse des épreuves solides par spectrométrie des radiations X de fluorescence 732

A. ȘERBĂNESCU

Recherches spectrophotométriques sur les réactions de formation du bromindate et du brometalate de bleu maxilion GRL 736

P. COSTINESCU, C. CONSTANTINESCU, G. BĂNĂȚEANU

Etude spectrophotométrique de la combinaison de l'ion ($GaCl_4$) avec Victoria Reinblau BO. 740

M. BENȚA, I. RÎCĂ

Etude comparative de certaines méthodes d'analyse spectrale d'émission des scories et des minerais agglomérés..... 743

C. LITEANU, S. SASU, D. COSTACHE

Estimation de la limite de détection dans la méthode cinétique de détermination du vanadium qui catalyse la réaction bromate de potassium + Bordeaux R. 747

N. CHINDLER

Considérations sur le choix des méthodes d'analyse dans les laboratoires usinaux de l'industrie siderurgique. II..... 748

ȘT. ENACHE

Recherches dans le domaine du contrôle de qualité des stéroïdes. II. 753

St. Ivăşcanu, Ov. Georgescu, C. Năstase: **Recherches concernant l'action corrosive de l'acide sulfurique résiduel à teneur en substances organiques**

L'article contient une série de recherches expérimentales concernant l'action corrosive de l'acide sulfurique résiduel 20—30% à teneur en substances organiques de 4—6% sur certains aciers faiblement et hautement alliés, ainsi que sur le plomb et le cuivre.
Les expériences indiquent un haut degré de corrosion chez les aciers faiblement alliés, tandis que pour les aciers hautement alliés et pour le plomb et le cuivre la corrosion est beaucoup plus réduite. Sur la base des résultats obtenus, on recommande les matériaux de construction pour les outillages servant à véhiculer, transporter et entreposer l'acide sulfurique résiduel.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 693
C.D. 661.25:620.193

O. Radovici, M. V. Popa, E. Ludoşan, V. Popescu: **Recherches sur l'efficience des inhibiteurs inorganiques dans des systèmes de refroidissement aux eaux industrielles**

L'article contient une étude sur l'efficacité de certains inhibiteurs et mélanges d'inhibiteurs dans les installations des circuits de refroidissement à eau adoucie ou déminéralisée ayant une teneur en Cl^- comprise entre o et 170 ppm et un pH = 4,4—9,1. Par la méthode des pertes de poids (régime statique), on a fait une première sélection des inhibiteurs et de leurs mélanges, en suivant l'efficience à des tenmpératures comprises entre 25 et 80°C. On a effectué également des essais en régime dynamique, en utilisant les inhibiteurs qui ont assuré en régime statique une réduction de la corrosion de plus de 50%. En utilisant une méthode potentiostatique, on a effectué des études électrochimiques concernant l'action des inhibiteurs, qui ont donné des réductions de la corrosion de plus de 70% par la méthode de la perte de poids en régime dynamique.

Rev. Chim. 24, 1973, nr. 9, p. 696
C.D. 620.197.3

D. Costian: **La fluidisation accopagnée d'échange ionique. I. Détermination de la courbe de ségrégation**

L'article étudie l'échange des ions $Cu^{2+} - H^+$ sur des granules de cationite Daction CS-6P en couche fluidisée. En utilisant le radionuclide ^{64}Cu, on a déterminé la courbe de ségrégation des particules et son équation empirique.
Lorsque l'on compare la courbe de ségrégation obtenue aux données fournies par la littérature, il résulte dans le cas étudié une ségrégation améliorée due notamment à la qualité du ionite utilisé.
Il a été établi que la vitesse de fluidisation optimum est de 1,6 v_{mf} Cu pour laquelle il se maintient encore un régime laminaire d'écoulement. Des équations ont été déterminées pour la variation de la densité et le diamètre moyen des granules, en fonction du degré de saturation de la résine.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 711
C.D. 661.183.12:66.096

N. Enescu, M. Munteanu: **Considérations sur les régimes de fonctionnement des transporteurs et des tamis vibrants à deux masses**

On discute le cas des machines vibrantes de la catégorie des transporteurs et des tamis vibrants à deux masses en mouvement. A partir de l'analyse des solutions des équations différentielles des mouvements des deux masses liées par des éléments élastiques,on étudie le comportement dynamique du système en régime stable de mouvement. On établit les zones de fréquence de certains régimes de fonctionnement par rapport aux fréquences de résonance. Dans ce contexte, on étudie l'influence de la variation du rapport des masses et du rapport des constantes élastiques sur les paramètres de la vibration de l'organe de travail.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 717
C.D. 621.928.235

A. Şerbănescu: **Recherches spectrophotométriques sur les réactions de formation du bromindate et du brometalate de bleu maxilon GRL**

On a étudié et établi que le bleu — maxilon GRL, colorant basique du type oxazinique forme des combinaisons complexes établies et des réactions sensibles et sélectives aveç les anions $InBr_3^-$ et $Tl\,Br_4^-$.
Le colorant organique étudié manifestant des propriétés analytiques appréciables, on a établi les conditions optimums de réaction et on a élaboré de nouvelles méthodes pour la détermination quantitative de l'indium et du thalium.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 736
C.D. 543.51:668.814.4

M. Benţa, I. Rîcă: **Etude comparative de certaines méthodes d'analyse spectrale d'émission des scories et des minerais agglomérés.**

On présente une méthode d'analyse spectrale d'émission des épreuves pulvérulantes à fusion préalable applicable à l'analyse des scories et des minerais agglomérés.
L'épreuve à analyser fond en présence d'un mélange fondant ayant comme composants principaux le tétraborate de lithium et le thioxyde de cobalt. La coulée est broyée et mélangée à du graphite. La pastille est utilisée comme électrode dans le processus d'excitation.
Ce procédé de préparation des épreuves est appliqué tant pour l'analyse spectrale à enregistrement photographique que dans le cas de l'analyse spectrométrique à lecture directe. On examine la précision et l'exactitude des deux variantes d'enregistrement des spectres, la variante à enregistrement direct présentant des avantages nets.

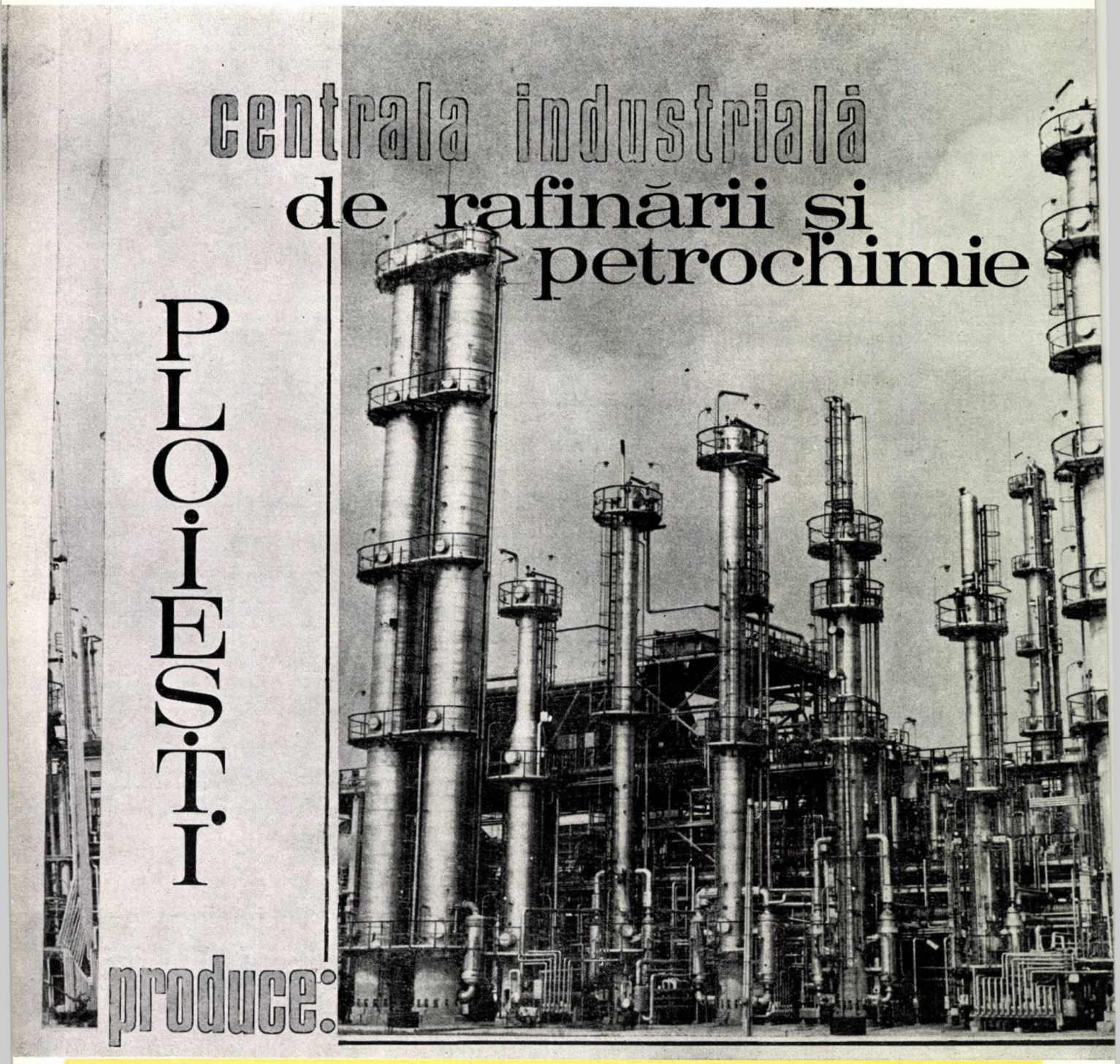
Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 743
C.D. 543.423:669.01

C. Liteanu, S. Sasu, D. Costache: **Estimation de la limite de détection dans la méthode cinétique de détermination du vanadium qui catalyse la réaction bromate de potassium + Bordeaux R.**

On calcule la limite de détection à la détermination du vanadium qui catalyse la réaction bromate de potassium + Bordeaux R., en utilisant le modèle à deux gradients, respectivement la notion de niveau de décision et le critère Neyman — Pearson de la théorie de l'identification des signaux pour évaluer ce niveau de décision sur la base d'une probabilité fausse P_{10}. En considérant $P_{10} = 0{,}001$ et une probabilité proprement dite de $P_{11} = 0{,}998$, on obtient pour la limite de détection $C_J^- = 1{,}11.\ 10^{-8}$ g V/ml.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 747
C.D. 543.06:546.881

centrala industrială de rafinării și petrochimie



PLOIEȘTI

produce:

PROPILENĂ PENTRU POLIMERIZARE
PROPILENĂ PENTRU SINTEZE ORGANICE
OXID DE ETILENĂ
GLICOLI ȘI POLIGLICOLI
ANHIDRIDĂ FTALICĂ
ANHIDRIDĂ MALEICĂ
FENOL
ACETONĂ
CLORURĂ DE COLINĂ
POLIETILENĂ PENTRU:
- film
- injecție
- corpuri suflate
- uz general

METIL-ETIL-CETONĂ
ETILMERCAPTAN
ACETILENĂ TEHNICĂ
BENZINĂ AUTO COR 75
BENZINĂ AUTO COR 88
BENZINĂ AUTO COR 90
BENZINĂ AUTO COR 92
BENZINĂ AUTO COR 98
BENZEN
TOLUEN
ORTOXILEN
METAXILEN
PARAXILEN
PETROL LAMPANT
COMBUSTIBIL PENTRU TURBOREACTOARE
MOTORINĂ CONG. — 5°C
MOTORINĂ CONG. — 10°C
MOTORINĂ CONG. — 15°C 2 U
ARAGAZ
COCS PETROL
COMBUSTIBIL PENTRU CALORIFER

I. Drimuş, I. Ionescu şi I. Velea

Sinteza unui amestec sinergetic de alchil-aril-sulfonat de sodiu şi secundar alchil-sulfat de sodiu

Scopul acestei lucrări a fost studiul unui procedeu cu perspective de aplicare industrială, pentru prepararea unui detergent biodegradabil în proporţie de cel puţin 90% şi cu o bună putere de spălare.

1. Date din literatură

Întrucît ne-am propus să sintetizăm un detergent de tip liniar alchilbenzen sulfonat (LABS), care este biodegradabil datorită liniarităţii catenei alchilului, vom menţiona numai acele metode indicate în literatură de specialitate sau aplicate industrial, care duc la sinteza unei asemenea substanţe.

1.1. *Alchilarea benzenului cu cloruri de alchil* [1,2]

Materia primă de la care se pleacă sînt *n*-alcanii, care se transformă în cloruri de alchil, iar acestea sînt folosite la alchilarea benzenului în prezenţa clorurii de aluminiu drept catalizator.

1.2. *Alchilarea benzenului cu alchene* [3, 4, 5]

a. Se porneşte tot de la *n*-alcani, care se transformă în cloruri de alchil. Acestea, prin dehidroclorurare, trec în *n*-alchene, care sînt folosite apoi la alchilarea benzenului, în prezenţa acidului fluorhidric.

b. Folosind ca materie primă *n*-alcani, prin oxidare în prezenţa acidului boric, aceştia se transformă în esteri borici, care, supuşi unui tratament termic, se descompun în *n*-alchene şi acid boric. Alchenele sînt apoi utilizate la alchilarea benzenului [6].

c. Se utilizează, pentru alchilarea benzenului, *n*-alchenele obţinute prin dehidrogenarea termo-catalitică a *n*-alcanilor (procedeu U.O.P.) [7, 8,9].

d. Se folosesc benzinele de cracare termică care conţin atît hidrocarburi aromatice cît şi alchene. În prezenţa acidului sulfuric are loc alchilarea aromatelor [10, 11].

1.3. *Alchilarea benzenului cu alcooli* [12, 13, 14]

Alchilarea benzenului se poate realiza în prezenţa trifluorurii de bor, a pentaoxidului de fosfor sau a altor catalizatori. Pînă în prezent, însă, toate lucrările efectuate au avut un caracter teoretic, şi nu aplicativ.

În procedeul propus de noi pentru aplicare industrială [14] materia primă folosită pentru alchilarea benzenului este formată din *n*-dodecanoli secundari, fracţiunea C_{11}—C_{13}, iar catalizatorul este acidul sulfuric.

Prepararea *n*-alcoolilor secundari se face prin oxidarea *n*-alcanilor cu oxigen molecular în absenţa catalizatorilor tot după un procedeu original.

Metodele 1.1 şi 1.2 a. sînt costisitoare şi ridică probleme serioase de coroziune. Numai procedeele 1.2. *b.* şi, în special, 1.2. c. şi 1.3 permit obţinerea unui detergent biodegradabil cu un preţ de cost scăzut, datorită tehnologiei simple sau valorificării complexe a tuturor produselor.

2. Prezentarea aspectelor teoretice ale lucrării

În această lucrare s-a urmărit:

— stabilirea condiţiilor în care are loc alchilarea benzenului cu *n*-dodecanoli secundari în prezenţa acidului sulfuric drept catalizator, avînd ca scop obţinerea liniar dodecilbenzenului;

— stabilirea condiţiilor pentru reacţia de sulfonare a alchilatului;

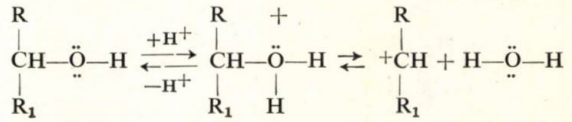
— posibilitatea de a se realiza alchilarea şi sulfonarea într-o singură treaptă, fără să mai fie necesară separarea dodecilbenzenului din masa obţinută de la alchilare. În acest caz se produce şi o sulfatare a dodecanolilor nereacţionaţi şi se obţine, deci, un amestec de acid dodecilbenzensulfonic şi sulfat acid de dodecil;

— efectuarea neutralizării produşilor de la sulfonare-sulfatare.

2.1. *Alchilarea*

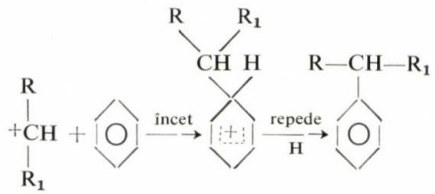
În ceea ce priveşte mecanismul reacţiilor de alchilare, este un fapt binecunoscut că aceste reacţii decurg în moduri diferite, în funcţie de natura catalizatorului şi de condiţiile de reacţie.

a. Astfel, în cazul unei catalize acide (H_2SO_4), reacţia trece prin două faze. Mai întîi, alcoolul, împreună cu un proton primit de la catalizator, trece printr-un ion intermediar, care se descompune într-un carbocation, forma activă electrofilă, implicată în faza a doua a reacţiei:



Substituţia propriu-zisă trece, de asemenea, printr-un intermediar cu viaţă scurtă, a cărui formare

se face cu un consum mic de energie, ceea ce justifică energiile de activare şi, deci, condiţiile blînde în care are loc această reacţie de substituţie:



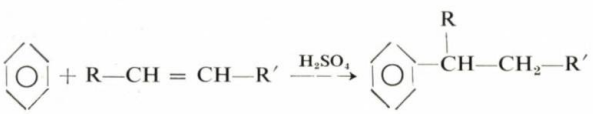
Fiind posibilă şi o disubstituţie în nucleul benzenic, pentru a o împiedica va fi necesar să se lucreze cu un exces de benzen.

Pe lîngă această reacţie de alchilare directă a benzenului cu alcoolul secundar, mai au loc şi alte reacţii.

b. Este posibil ca o parte din alcool să se deshidrateze în prezenţa H_2SO_4 şi, în acest caz, se formează o alchenă:

$$R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}R' \xrightarrow{H_2SO_4} R{-}CH = CH{-}R' + H_2O$$

c. Alchilarea benzenului se face şi cu alchene, după un mecanism similar celui de la alcooli (carbocationul apare direct prin adiţia protonului la alchenă), reacţia globală fiind:



Reacţiile *b)* şi *c)*, deşi indirecte, duc la aceeaşi substanţă ca şi reacţia *a)*.

d. Alchenele, ca şi alcoolii reacţionează cu H_2SO_4, formînd sulfaţi secundari de alchil sau, cum se mai numesc, alcooli secundari sulfataţi.

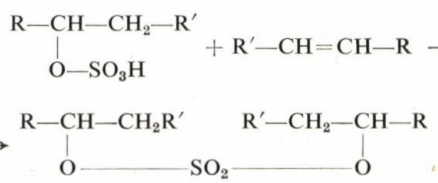
$$R{-}CH = CH{-}R' + H_2SO_4 \rightarrow R{-}\underset{\displaystyle O{-}SO_3H}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}R'$$

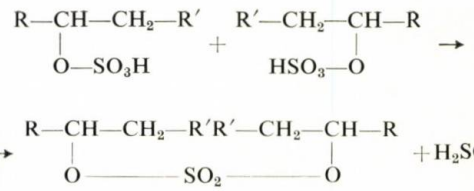
$$R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}R' + H_2SO_4 \rightarrow R{-}\underset{\displaystyle O{-}SO_3H}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}R' + H_2O$$

Aceste reacţii sînt exoterme şi au loc cu viteze mari, la temperaturi scăzute. De fapt, aceste reacţii, ca şi cele de alchilare, nu sînt independente; ele au un intermediar comun: carbocationul $R{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}R'$.

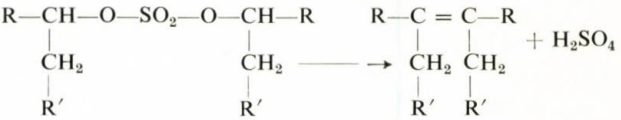
Acest intermediar are posibilitatea fie să substituie electrofil nucleul aromatic, fie să adiţioneze anionul bisulfat.

e. La o prelungire a timpului de reacţie sau în cazul unor cantităţi insuficiente de acid se pot forma dialchilsulfaţi, insolubili în apă şi total lipsiţi de putere de spălare:





f. În prezenţa acidului sulfuric, alchenele se polimerizează. De asemenea prin descompunerea dialchilsulfaţilor se pot forma dimeri:



Toate aceste reacţii au loc concomitent, dar cu viteze diferite, care depind de condiţiile de lucru.

Pentru ca randamentul în produşi utili să fie maxim, trebuie să se lucreze la temperaturi scăzute cu timpi de contact scurţi şi o amestecare eficace a reactanţilor.

Cu toate că, în cazul utilizării acidului sulfuric drept catalizator, au loc şi procese secundare, noi l-am preferat, totuşi, pentru că ne permite să realizăm, în continuare, şi sulfonarea tot cu acidul sulfuric (oleum). Formarea sulfaţilor de alchil cu ocazia alchilării nu deranjează; dimpotrivă, prezenţa lor în amestecul final creează un sinergism favorabil obţinerii unei mari puteri de spălare.

Din dialchil sulfaţii, care, eventual, s-au format şi se găsesc în gudronul de la alchilare, se pot recupera alcoolii, printr-o hidroliză alcalină la cald.

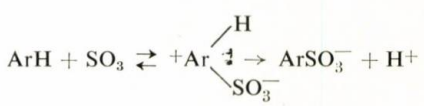
De reţinut că acidul sulfuric se poate stoca şi manipula uşor şi are un preţ de cost scăzut.

2.2. *Sulfonarea — sulfatarea*

Sulfonarea se realizează folosind următorii agenţi: acidul sulfuric, oleumul de diferite concentraţii, iar în procedeele noi, trioxidul de sulf. Cercetările au arătat că în toate cazurile trioxidul de sulf este agentul propriu-zis de sulfonare. El ia naştere, în cazul folosirii acidului sulfuric, prin reacţia:

$$2\,H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Trioxidul de sulf este un reactant puternic electrofil, iar reacţia sa cu nucleul aromatic, decurge printr-un compus intermediar:



Acest mecanism explică uşurinţa sulfonării în cazul în care compuşii conţin în moleculă substituenţi de ordinul I, intermediarul format avînd în acest caz o mare stabilitate. Viteza de sulfonare se reduce considerabil, dacă în molecula hidrocarburii aromatice se găseşte un substituent de ordinul II, deci şi în cazul introducerii mai multor grupe sulfonice, ceea ce constituie un mare avantaj, întrucît, în reacţiile de sulfonare, formarea acizilor bisulfonici este total nedorită.

Cu ocazia sulfonării, au loc şi reacţiile de sulfatare a alcoolilor rămaşi în alchilat de la reacţia de alchilare.

De asemenea, se mai pot produce polimerizări ale alchenelor, eventual prezente, precum şi alte reacţii, în general necunoscute, care pot determina formarea unui gudron.

2.3. *Neutralizarea*

Acizii alchilarilsulfonici, împreună cu sulfaţii de alchil, sînt neutralizaţi, de obicei, cu hidroxid de sodiu. Datorită exotermicităţii reacţiilor trebuie asigurat un bun transfer al căldurii degajate, pentru a evita depăşirea temperaturii de 60°C, care ar putea favoriza producerea unor reacţii secundare de degradare a produsului.

3. Aparatura utilizată

Experimentarea procedeului s-a efectuat, la început, într-o instalaţie de laborator din sticlă şi, după aceea, într-o instalaţie-pilot metalică.

4. Cercetări efectuate

4.1. *Alchilarea*

Benzenul a fost alchilat cu *n*-dodecanoli secundari, în prezenţa acidului sulfuric. Concentraţia acidului trebuie să fie de 99,5—100%, pentru că din reacţia de alchilare rezultă apă, care diluează acidul, iar un acid cu o concentraţie mai mică de 95% are un efect catalitic foarte redus, aşa cum s-a constatat dintr-o serie de experimentări preliminare.

Pentru a împiedica formarea dialchilsulfaţilor şi descompunerea monoalchilsulfaţilor, care rezultă în paralel în timpul reacţiei de alchilare, trebuie să se lucreze la temperaturi sub 10°C, cu raţii benzen/alcool mari şi cu agitare foarte bună. De asemenea, pentru a împiedica formarea unor derivaţi de disubstituţie ai benzenului (didodecilbenzen), trebuie să se lucreze tot cu raţii mari de benzen/alcool. Raţia acid sulfuric/alcool este condiţionată, în primul rînd, de necesitatea de a nu scădea concentraţia acidului sulfuric sub 95%.

Alchilările s-au efectuat în modul următor: s-a introdus în vasul de reacţie acidul sulfuric şi s-a răcit sub agitare la 5°C. Apoi, în decurs de cca. 30 min s-a introdus benzenul şi, în sfîrşit, în timp de cca. 60 min, s-au introdus dodecanolii, avînd grijă ca temperatura să nu depăşească 5°C. Pentru perfectarea reacţiei amestecul s-a mai agitat încă 1 oră.

Masa de reacţie s-a prelucrat după o schemă ce a avut ca prim scop separarea fracţiunii uleioase neutre, în care se separă dodecilbenzenul de restul substanţelor acide. Fracţiunea uleioasă a fost supusă următoarelor analize:

— determinarea indicelui de hidroxil;
— determinarea indicelui de iod;
— determinarea indicelui de saponificare;
— determinarea greutăţii moleculare;
— analiza cromatografică în fază de vapori.

Toate acestea au permis să se stabilească, cu o precizie satisfăcătoare, compoziţia amestecului. De asemenea, în fracţiunea acidă s-a urmărit determinarea conţinutului de sulfat acid de dodecil.

În experimentările efectuate, s-a obţinut un alchilat care conţine cel puţin 90% dodecilbenzen, sau un alchilat care conţine, alături de dodecilbenzen, şi o proporţie optimă pentru sinergism de dodecanoli, dodecene sau sulfat acid de dodecil. Alchilatul, practic, nu conţine didodecilbenzen, iar proporţia de didodecilsulfat este sub 1%.

4.2. *Sulfonarea*

În continuare, se poate lucra după două variante:

a. Se separă alchilatul din masa de reacţie, obţinută la alchilare şi apoi se sulfonează.

b. Se trece direct la sulfonarea masei obţinute de la alchilare şi, în acest caz, se produce şi sulfatarea alcoolilor sau alchenelor existente.

Cele două variante prezintă şi avantaje şi dezavantaje.

Varianta *a)* implică o serie de operaţii legate de separarea stratului neutru, care conţine alchilatul, de stratul acid. Apoi, din stratul acid trebuie recuperate nesaponificabilele (nes), iar din stratul neutru, benzenul, dodecanolii şi dodecenele, în schimb, se obţine un alchilat pur, care se poate sulfona cu trioxid de sulf, după procedeele cunoscute.

Varianta *b)* prezintă avantajul că se lucrează într-o singură treaptă, adică, după alchilare, masa de reacţie se supune direct sulfonării, ceea ce va duce, în final, la un amestec sinergetic de alchilarilsulfonat şi alchilsulfat. Dezavantajul acestei metode îl constituie posibilitatea ca o parte din benzen să se sulfoneze, ceea ce face necesară îndepărtarea benzenului din masa de reacţie, mai înainte de a se trece la sulfonare-sulfatare. Operaţia s-a efectuat printr-o distilare la 35 torii, în care caz fierberea are loc la 5°C, ceea ce exclude posibilitatea sulfonării benzenului. Pentru sulfonare-sulfatare s-a folosit acidul sulfuric oleum, cu un conţinut de circa, 20% trioxid de sulf, la o temperatură constantă şi cuprinsă între 25 şi 60°C. Oleumul s-a introdus într-un timp de circa 1 oră, sub o bună agitare, care s-a continuat încă 1—2 ore, pentru perfectarea reacţiei; în tot acest timp, temperatura s-a menţinut constantă la valoarea iniţială.

4.3. *Prelucrarea masei sulfonate-sulfatate*

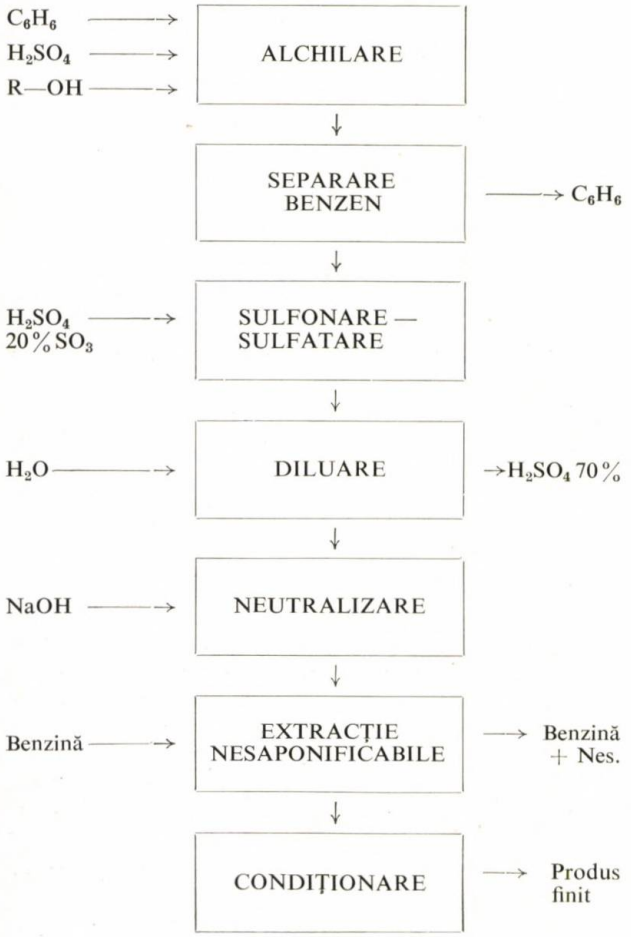
Îndepărtarea acidului sulfuric se face prin diluare pînă la o concentraţie a acidului de circa. 70%, deoarece la o asemenea concentraţie solubilitatea acidului dodecilbenzensulfonic în acid sulfuric este minimă: Operaţia este urmată de o centrifugare. În continuare, stratul care conţine produşii de sulfonare-sulfatare se neutralizează cu o soluţie de hidroxid de sodiu 20%, pînă se ajunge la un pH = 7,5 8, avînd grijă ca temperatura să nu depăşească 50°C.

Înainte de a fi trimisă la condiţionare, din masa neutralizată se extrage nesul, cu ajutorul unei benzine de extracţie, pentru a fi introdus într-o altă şarjă înainte de sulfonare. Nesul conţine 90% dodecilbenzen. Prezenţa unor mici cantităţi de sulfat de sodiu în produsul final nu deranjează, pentru că la condiţionarea detergentului, printre ingredientele folosite, se găseşte şi sulfatul de sodiu.

În cazul unei exploatări industriale a acestui procedeu, dacă se lucrează în două trepte, trebuie avută

în vedere și prelucrarea gudronului, care se formează în cantități mici la alchilare. Cum acest gudron conține dialchilsulfați, alături de acid sulfuric, prin diluare, se obține un strat apos, care reține acidul sulfuric și un strat uleios, format în special din dialchilsulfați. Aceștia sînt separați și transformați, prin fierbere cu hidroxid de sodiu, în alchil-sulfat de sodiu, care se va amesteca cu detergentul. Acidul sulfuric diluat poate fi utilizat la fabricarea superfosfaților.

FLUXUL TEHNOLOGIC



5. Concluzii

S-a pus la punct un procedeu pentru alchilarea benzenului cu *n*-dodecanoli secundari sau cu o fracțiune de *n*-alcooli secundari cu 11 13 atomi de carbon în moleculă, în prezența acidului sulfuric.

Alchilarea și sulfonarea alchil aromaticelor, respectiv sulfatarea alcoolilor secundari, se pot face într-o singură treaptă, fără să mai fie necesară o separare prealabilă a alchilatului.

După neutralizarea substanțelor rezultate de la sulfonare-sulfatare se obține un amestec sinergetic de *n*-alchilarilsulfonat de sodiu și *n*-alchilsulfat de sodiu, caracterizat printr-o bună putere de spălare și o biodegradabilitate de minimum 90%.

Procedeul se poate exploata și în flux continuu.

Bibliografie

1. Sherr, G., J. Inst. Petroleum, **26**, 1940, p. 475.
2. * * * Brevet francez 1301569, 1962.
3. Olson, A. C., Ind. Eng. Chem. **52**, 1960, p. 833.
4. * * * Brevet S.U.A. 2838564, 1958.
5. * * * Brevet britanic 844042, 1960.
6. * * * Brevet britanic 1337002, 1962.
7. * * * Brevet S.U.A. 1312688, 1961.
8. Bloch, S. H., European Chemical News, Supplement Paraffins, **2**, 1966, p. 46.
9. Bloch, S. H., Oil Gas J. **65**, nr. 3, 1967, p. 79.
10. Anastasiu, S. și colab. Certificat de autor nr. 85/40779.
11. Anastasiu, S., Jelescu, E. Chim. Ind. **87**, nr. 3, 1962, p. 398.
12. Toussaint, N. F., Hennion, G. F., J. Am. Chem. Soc., **62** 1940, p. 1145.
13. Romadane, I., J. Obs. Him., **30**, 1960, p. 420.
14. * * * Brevet R. S. România 48911, 1966.

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR
Secția de Chimie
Comisia de Chimie Analitică
Grupa de Chimie Analitică, Pitești

SIMPOZION
cu tema

„APLICAȚIILE CROMATOGRAFIEI DE GAZE ÎN CERCETARE ȘI PRODUCȚIE"
20—21 septembrie 1974

Cei care doresc să participe la lucrările acestui simpozion, sînt rugați să trimită un rezumat al lucrării, o pagină dactilografiată pînă la data de 20 iunie 1974, la sediul CNIT din Calea Victoriei 118, București.

S. Şerban şi P. Popescu

Molibdaţi de bismut în procesul de amoxidare a propenei

Lucrările anterioare s-au referit la procesele de oxidare a propenei la acroleină [1], amoxidare a propenei la acrilonitril [2] şi amoxidare a izobutenei la metacrilonitril [3, 4]. În toate aceste procese s-au utilizat instalaţii cu reactoare integrale în strat fix sau în strat fluidizat de catalizator. Efectele termice ale proceselor menţionate fiind relativ mari, condiţiile transferului de căldură sînt determinante în alegerea tipului şi dimensiunilor reactorului.

Studiile efectuate pe reactoare integrale, au confirmat că activitatea catalizatorilor din sistemul $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ este maximă la raport Bi/Mo = 1. Acest raport corespunde unui compus $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$, cunoscut în literatura de specialitate [5, 6] sub denumirea de fază β sau fază Erman.

Pentru aprofundarea acestui studiu, s-a adoptat un tip nou de instalaţie cu reactor microcatalitic cu impuls, descrisă de R. I. Kokes, H. Tobin şi R. H. Emmett [7]. În principiu, metoda constă din introducerea reactanţilor în reactorul microcatalitic intermitent, sub forma unor impulsuri de volum bine determinat. Între impulsuri, în întregul circuit principal, circulă un gaz inert, care îndeplineşte rol de eluent, atît pentru sistemul microcatalitic, cît şi pentru sistemul analitic cromatografic.

Instalaţia utilizată, adaptată pentru procese de oxidare şi amoxidare, prezintă unele detalii şi completări. În figura 1 este prezentată schiţa instalaţiei.

Reactorul microcatalitic *R*, confecţionat din ţeavă de oţel inoxidabil cu diametrul interior de 5 mm şi înălţimea de 200 mm este alimentat la partea inferioară printr-o conductă cu diametrul interior de 1 mm confecţionată din acelaşi material. Catalizatorul, în volum de 0,5—4 cm^3, avînd granulaţie de 0,2—0,36 mm este plasat în reactor între două straturi de bile de sticlă de aceeaşi granulaţie. Regimul termic în reactor este menţinut prin imersare într-o baie de săruri topite. Sistemul de introducere a impulsurilor V_1 este alimentat cu reactanţi din recipienţii $A_1 - A_7$ fiind constituit dintr-un ventil cu mai multe căi, acţionat electropneumatic. Volumul impulsurilor se poate modifica prin utilizarea a diferite camere calibrate, iar presiunea probei se măsoară la manometrul P_1. Gazul eluent (heliu), al cărui debit este reglat cu ajutorul unui reductor de presiune prevăzut cu un manometru P_2 trece prin elementul de referinţă al celulei de conductibilitate termică *CT*, apoi prin sistemul de dozare al reactanţilor V_1, prin reactorul catalitic *R* apoi din nou prin sistemul analitic şi în final printr-un flowmetru. Sistemul analitic este compus din două coloane cromatografice *C* şi *S* legate în paralel şi celula de conductibilitate termică *CT*. Comutarea curentului de eluent prin una din cele două coloane cromatografice, se realizează cu ajutorul a două ventile electropneumatice V_2 şi V_3.

Coloana cromatografică *C*, preparată din hexakis —(2 cianoetoxi) hexan depus pe Chromosorb W separă acroleina, acrilonitrilul, acetonitrilul şi apa (sau produsele similare de la sinteza metacrilonitrilului), iar coloana cromatografică *S* preparată din silicagel impregnat cu 2% petrol, separă bioxidul de carbon, propena, izobutena şi oxigen + azot.

Pentru a accelera unele faze de studiu, gazul eluent poate fi dirijat din reactor direct în elementul de control al celulei de conductibilitate termică. În acest mod se elimină timpul de eluţie al coloanelor cromatografice, impulsurile putînd fi făcute cu frecvenţă mai mare.

Sistemul de dozare a impulsurilor de reactanţi, ventilele electropneumatice, coloanele cromatografice şi celula de conductibilitate termică, sînt închise într-o cameră termostatată, restul traseelor fiind încălzite electric.

Catalizatorii din sistemul Bi-Mo-O au fost preparaţi prin coprecipitare la *p*H constant, toate substanţele folosite fiind de calitate p.a. Azotatul bazic de bismut de marcă „Reactivul" s-a dizolvat în acid azotic 2N, iar heptamolibdatul de amoniu de aceeaşi marcă s-a dizolvat în soluţie apoasă amoniacală, conţinînd cantitatea de amoniac stoechiometric necesară pentru neutralizarea ionilor NO_3^- prezenţi în soluţia de azotat de bismut. Cele două soluţii s-au introdus într-o biuretă dublă compusă din doi cilindri coaxiali prevăzuţi cu ştuţuri de evacuare la partea inferioară. Volumele de soluţie au fost astfel alese încît să se obţină acelaşi nivel de soluţie în cei doi cilindri. Într-un vas prevăzut cu agitator magnetic şi electrozi pentru măsurarea *p*H-ului s-a introdus apă distilată

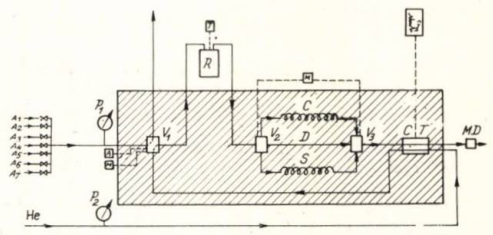


Fig. 1. Instalaţie cu microreactor catalitic cu impulsuri.

pentru acoperirea electrozilor, apoi s-au introdus prin picurare, sub agitare energică, cele două soluții, menținînd egal nivelul lor în biuretă. În timpul adăugării soluțiilor, *p*H-ul suspensiei s-a corectat la valoarea 4. cu ajutorul unor soluții de acid azotic sau amoniac 1 N. După ce s-au adăugat soluțiile, precipitatul sub formă de suspensie s-a agitat în continuare 30 min, apoi s-a concentrat sub agitare pe baie de nisip. Azotatul de amoniu din catalizatori s-a îndepărtat prin spălare cu alcool metilic pînă la reziduu la evaporare a alcoolului sub 0,1%.

În final, precipitatul s-a uscat pe baie de apă sub vid, timp de 24 de ore, s-a mojarat și s-a tabletat. Calcinarea catalizatorilor s-a realizat în cuptor cu insuflare de aer, după următorul regim termic:

20 — 550°C — viteză de încălzire 100°C/h

550°C — menținere a temperaturii 6 ore.

Catalizatorii preparați în aceste condiții, avînd diferite raporturi atomice Mo/Bi, sînt prezentați în tabela 1, în care este redată și compoziția lor de fază determinată prin difractometrie cu raze X [8].

Suprafața specifică a catalizatorilor s-a determinat prin adsorbția-desorbția azotului, utilizînd un sorptometru Perkin Elmer model 212 D. Spectrele de absorbție în infraroșu ale catalizatorilor, prezentate în figura 2, s-au realizat cu un spectrometru Karl Zeiss model

Tabela 1

Catalizator	Raport atomic Mo/Bi	Faze	Suprafața specifică $m^2/gr.$
M_0 B	—	αBi_2O_3	1,46
M_1 B_6	1/6	3 $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$	1,23
M_1 B_2	1/2	$Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ urme $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$	0,92
M_1 B_1	1/1	$Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$ urme $Bi_2O_3 \cdot M_0O_3$	1,16
M_3 B_2	3/2	$Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$	0,92
M_3 B_1	3/1	$Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$; MoO_3	1,11
M_6 B_1	6/1	$Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$; MoO_3	1,11
M B_0	—	MoO_3	1,60
MB P Si.	4/3	$Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$; $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$	70

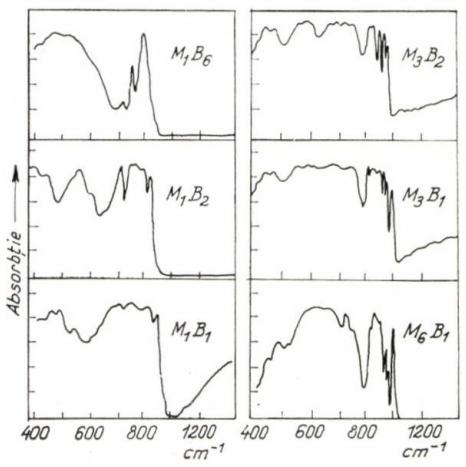


Fig. 2. Spectrele de absorbție în infraroșu a catalizatorilor.

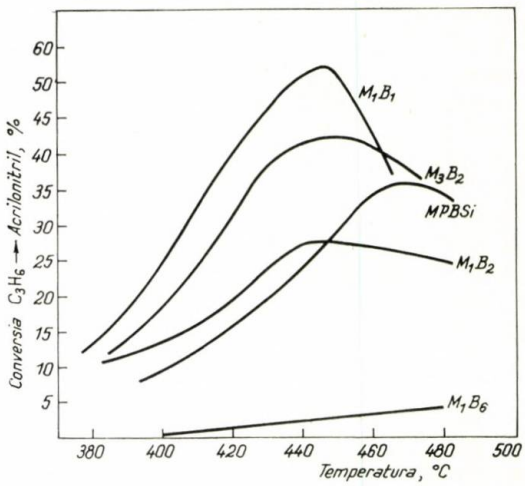


Fig. 3. Variația conversiei propenei la acrilonitril în funcție de temperatură.

UR. 10, probele fiind preparate prin tehnica bromurii de potasiu.

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X și a spectrelor de absorbție în infraroșu, rezultă că prin metoda de preparare adoptată s-au obținut catalizatori cu faze caracteristice, preponderente, care reflectă destul de bine compoziția chimică a acestora. Spectrele de absorbție în infraroșu, confirmă rezultatele obținute prin difracție în raze X, conținînd benzile de absorbție caracteristice menționate de T r i f i r o și colaboratorii [9], uneori cu valori puțin decalate. Astfel, catalizatorul M_1B_2 de compoziție chimică $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$, are benzi caracteristice de absorbție la 840, 800 și 560 cm^{-1}, catalizatorul M_1B_1, de compoziție chimică $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$ la 890—900, 470 și 400 cm^{-1}, iar catalizatorul M_3B_2 de compoziție chimică $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$ la 950, 935 și 900 cm^{-1}. S-a pus de asemenea în evidență apariția MoO_3 liber prin creșterea intensității benzii de absorbție caracteristice la 980—990 cm^{-1} în spectrele catalizatorilor M_3B_1 și, M_6B_1.

În prima etapă a studiului, s-a determinat influența temperaturii de reacție asupra activității catalizatorilor în condițiile metodei cu impulsuri microcatalitice. Condițiile de testare au fost următoarele:

Volum catalizator, 2 cm^3

Volum impuls, 2,7 N cm^3

Compoziția gazelor în impuls: C_3H_6 : NH_3: aer = 1 : 1 : 10 în volume

Debit eluent, 150—200 cm^3/min.

Din figura 3, în care s-a reprezentat variația conversiei propilenei la acrilonitril în funcție de temperatură, reiese cu claritate următoarea succesiune a valorilor conversiei maxime:

$$Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3 > Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3 > Bi_2O_3 \cdot MoO_3 > > 3Bi_2O_3 \cdot MoO_3.$$

Ceilalți catalizatori, prezentînd valori prea mici ale conversiei, nu pot fi comparați. Catalizatorul MoBiP O/SiO_2 prezintă activitatea maximă la o valoare a temperaturii cu 20—25°C mai ridicată decît catalizatorii fără suport.

Într-o lucrare anterioară [3] s-a accentuat asupra desfășurării reacției de formare a metacrilonitrilului din izobutenă și amoniac, în absența oxigenului în fază gazoasă, pe catalizatori compuși din oxizi de cupru, molibden, bismut, stibiu și fosfor, cînd s-a sesizat fenomenul de cataliză cu apariția metacrilonitrilului și a apei, oxigenul necesar provenind din catalizatori. În lipsa oxigenului conversia izobutenei la metacrilonitril scade în timp, tinzînd spre zero după aproximativ 150 min în condițiile experimentale.

Ecuația generală a procesului de amonoliză oxidativă a izobutenei în lipsa oxigenului gazos poate fi formulată astfel:

$$iC_4H_8 + NH_3 + (K_1)_n\,(K_2)_m\,[0]_p \rightarrow iC_4H_5N + (K_1)_n\,(K_2)_m\,[0]_{p-3} + 3H_2O \qquad (1)$$

în care:
$(K_1)_n\,(K_2)_m\,[0]_p$ reprezintă catalizatorul bicomponent în stare oxidată.

Acest fenomen de reducere a catalizatorului este reversibil la grad de reducere nu prea avansat. Prin reoxidare cu aer sau oxigen, catalizatorul își reface activitatea și compoziția inițială, procesul de oxidare putînd fi formulat:

$$(K_1)_n\,(K_2)_m\,[0]_{n-3} + {}^3/_2O_2 \rightarrow (K_1)_n\,(K_2)_m\,[0]_p \qquad (2)$$

Gradul pînă la care procesul de reducere se menține reversibil depinde de temperatură și de compoziția chimică a catalizatorilor. Reacțiile (1) și (2), reprezintă de fapt fazele distincte ale mecanismului de oxido-reducere propus de Mars și Van Krevelen [10], în prezent unanim acceptat, formularea lor reprezentînd forma particulară a mecanismului pentru procesul de amoxidare fără considerarea etapelor intermediare.

Un studiu mai sistematic [11] asupra reducerii catalizatorului industrial pentru sinteza acrilonitrilului constituit din $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$, $BiPO_4$ și SiO_2 amorf arată că reducerea are loc în două etape, prima conducînd la formarea de $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ (koechlinit) și MoO_2, iar a doua la formarea de bismut metalic și MoO_2. Studiul menționat, efectuat într-un reactor integral continuu, demonstrează corespondența cantitativă dintre formarea produsului de sinteză și extragerea oxigenului din rețeaua catalizatorului cu transformarea fazelor acestuia.

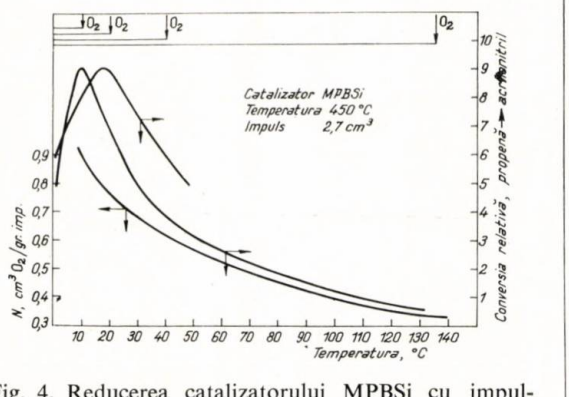


Fig. 4. Reducerea catalizatorului MPBSi cu impulsuri de $C_3H_6 + NH_3$:

— conversia relativă a propenei în acrilonitril (1 și 2); — consumul de oxigen în procesul de reoxidare (3).

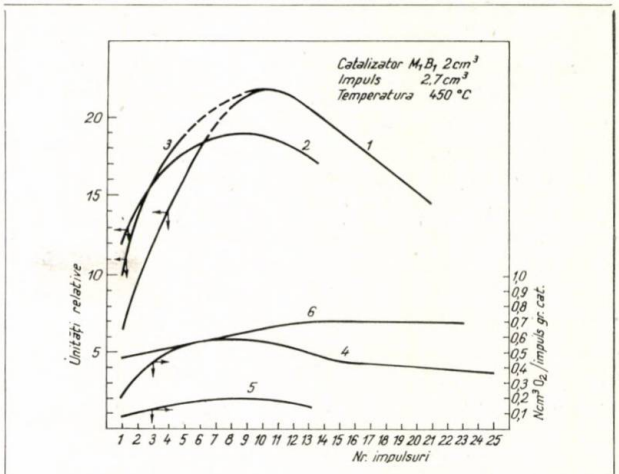


Fig. 5. Reducerea catalizatorului M_1B_1 cu impulsuri de $C_3H_6 + NH_3$ și C_3H_6 10% + He:

— conversia relativă a propenei în acrilonitril (1 și 3), consumul de oxigen (4) în procesul de reoxidare, — bioxidul de carbon (6); conversia propenei la acroleină în reducerea cu C_3H_6 10% + He (2) și consumul de oxigen în procesul de reoxidare (5).

Studiile efectuate de noi, utilizînd tehnica reacțiilor în impulsuri microcatalitice, au fost limitate în majoritatea cazurilor la o reducere puțin avansată a catalizatorului, domeniu în care se desfășoară procesul catalitic normal în prezența oxigenului gazos în amestecul de reacție.

În figura 4 sînt prezentate rezultatele reducerii catalizatorului MPBSi de formulă brută $Mo_{12}Bi_9PO_{52}$ cu 50% SiO_2 în care s-au identificat fazele: $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$ și $Bi_2O_2 \cdot 3MoO_3$. Curba *1*, rezultată prin reducerea catalizatorului cu amestec reactant C_3H_6—NH_3 redă conversia relativă a propilenei în acrilonitril. Curba prezintă un maxim accentuat la un număr de 10 impulsuri. Pentru a determina corespondența dintre conversia relativă a propilenei în acrilonitril și gradul de reducere a catalizatorilor, după un anumit număr de impulsuri reducătoare, catalizatorul s-a reoxidat, determinîndu-se consumul total de oxigen (vezi ecuația 9) pe gram de catalizator raportat la numărul de impulsuri reducătoare (curba *3*). Curba *1* a fost trasată în perioada finală a experimentărilor, după un important număr de cicluri reducere-reoxidare, iar curba *2*, a fost trasată la începutul experimentărilor, avînd maximul decalat la un număr de 15—18 impulsuri reducătoare.

De aici rezultă că procesele de oxidare și reducere, nu sînt perfect reversibile, ducînd la modificări în comportarea catalizatorilor. Apariția unui maximum de activitate în procesul de reducere, după un număr de impulsuri, ar putea fi explicat printr-o reducere superficială a catalizatorului, în procesul sesizat de Aykan [11] intervenind încă o etapă de formare parțială a fazei mai active $Bi_2O_3 \cdot 2M_0O_3$ din faza $Bi_2O_3 \cdot 3M_0O_3$ existentă în catalizator:

$$Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3 \xrightarrow{C_3H_6 + NH_3} Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3 + MoO_2 + O \qquad (3)$$

proces ce se continuă cu formarea koechlinitului:

$$Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3 \xrightarrow{C_3H_6 + NH_3} Bi_2O_3 \cdot MoO_3 + MoO_2 + O \qquad (4)$$

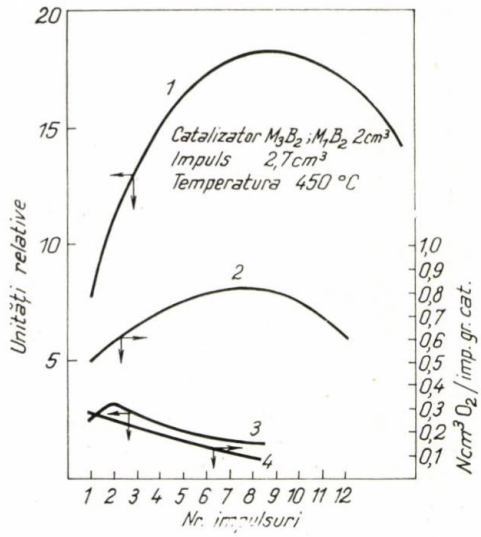


Fig. 6. Reducerea catalizatorului M_3B_2 și M_1B_2 cu impulsuri de $C_3H_6 + NH_3$:

— conversia relativă a propenei în acrilonitril la catalizatorul M_3B_2 (1) și M_1B_2 (3),

— consumul de oxigen în procesul de reoxidare raportat la nr. de impulsuri reducătoare pentru catalizatorul M_3B_2 (2) și M_1B_2 (4).

și, în final, prin formarea de bismut metalic și MoO_2, faze puse în evidență și de noi:

$$Bi_2O_3 \cdot MoO_3 \xrightarrow{C_3H_6 + NH_3} Bi + MoO_2 + 4O \qquad (5)$$

Ipoteza reducerii fazei $Bi_2O_3 \cdot 3M_0O_3$ la $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$ nu a putut fi confirmată prin difracție cu raze X datorită gradului foarte mic de reducere superficială.

Din figurile 5 și 6 rezultă că apare un maximum de activitate în funcție de numărul de impulsuri la catalizatorul M_1B_1, care conține faza $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$, considerată a fi cea mai activă, și la catalizatorul M_3B_2, constituit, în principal, din faza $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$. Apariția acestor maxime de activitate, concordă cu evoluția reducerii catalizatorului, curba *4* care reprezintă consumul de oxigen la reoxidare pe gram de catalizator, raportat la numărul de impulsuri reducătoare, prezentînd un maxim plasat în același interval. Fenomene similare se manifestă și în cazul reducerii catalizatorului M_1B_1 cu propenă (curba *2*) și un corespondent al consumului de oxigen (curba *5*). Rezultatele primelor experimentări (curba *3*) sînt decalate în timpul proceselor de reducere și oxidare ulterioare, în final rezultînd curba *1*. Reducerea catalizatorului cu hidrogen (fig. 7) duce la același fenomen de apariție a unui maximum de produs de reducere (apă), în funcție de numărul de impulsuri, concomitent cu apariția unui maximum al consumului de hidrogen (respectiv a unui minimum al hidrogenului rezidual). Corelînd toate aceste elemente și cu faptul constatat, că în procesele de amoxidare a propenei și izobutenei pe catalizatori Mo—Bi, activitatea maximă se obține după mai multe impulsuri și că în acest stadiu există un consum de oxigen pînă la „saturarea" catalizatorului, rezultă că în condițiile normale de echilibru se obține activitate maximă pe fazele active, atunci cînd catalizatorul se află într-o stare parțial redusă superficial. Probabil acest gradient de concentrație de oxigen, creat prin reducerea superficială, poate determina migrarea oxigenului din volumul catalizatorului spre suprafață.

În general, la „saturarea" suprafeței cu oxigen, cînd se creează condițiile unui grad mare de acoperire cu oxigen a suprafeței, oxigenul slab legat duce prin interacțiune cu propilena și amoniacul la reacții de oxidare înaintată, iar oxigenul mai puternic legat la reacții de oxidare parțială [12]. În consecință, oxigenul slab legat ar trebui să se pună în evidență printr-o scădere a cantității de bioxid de carbon în funcție de numărul de impulsuri de amestec $C_3H_6 + NH_3$. Acest fenomen s-a observat numai la catalizatorul M_1B_2 (puțin accentuat), dar s-a observat în schimb foarte accentuat la unii catalizatori cu conținut de fier, care vor fi tratați cu altă ocazie. Cantitatea de bioxid de carbon rămîne constantă în funcție de numărul de impulsuri la catalizatorul MB_0 și crește pînă la anumite valori la catalizatorii M_1B_1 și M_3B_2, menținîndu-se ulterior constantă în limita numărului de impulsuri efectuat. Rezultă de aici că în catalizatorii conținînd fazele cele mai active oxigenul este legat preponderent sub o singură formă. Acești catalizatori pot astfel lucra în condiții mai oxidante fără o creștere importantă a produșilor de oxidare avansată.

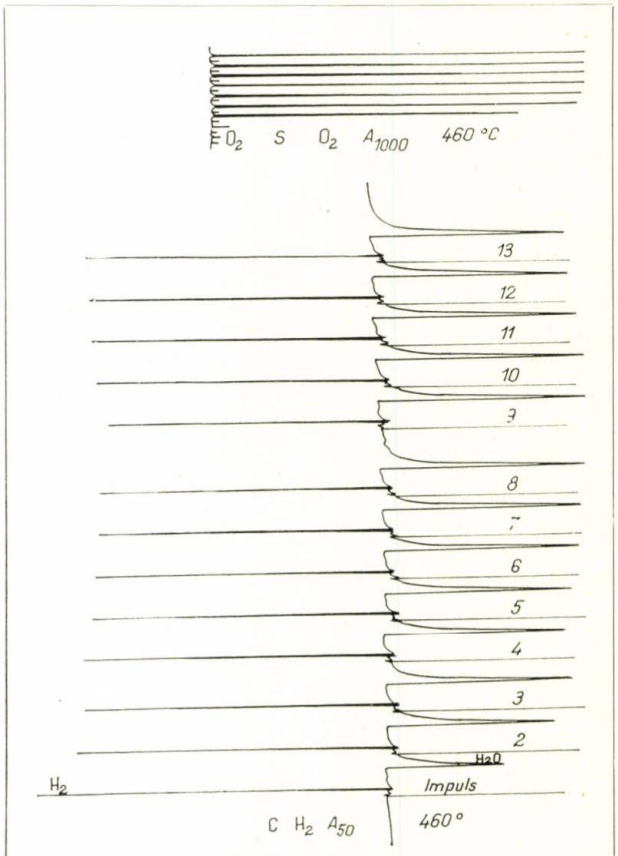


Fig. 7. Diagramă de reducere a catalizatoru'ui M_1B_1 cu hidrogen și reoxidarea lui:

— reducere: coloana *C*, atenuare 50, temperatura 460°C, 1—13 impulsuri automate la 3 min.

— reoxidare: coloana *S*, atenuare 1000, temperatura 460°C, impulsuri automate la 45 s.

În condiții tehnologice normale (în prezența oxigenului în fază gazoasă), catalizatorul se menține în echilibru de oxido-reducere, gradul de reducere caracteristic acestei stări de echilibru fiind relativ mic. Viteza de reoxidare a catalizatorilor din starea redusă în urma actului elementar al reacției are o influență deosebită asupra activității și timpului de viață. Folosirea sistemului cu impulsuri microcatalitice permite evidențierea fenomenului de reoxidare a catalizatorilor la grade de reducere din domeniul stării de echilibru.

Studiul procesului de reoxidare s-a efectuat cu impulsuri de oxigen, după reducerea prealabilă cu un număr variabil de impulsuri de amestec echimolecular amoniac-propilenă, volumul unui impuls fiind de 2,7 cm^3.

În lipsa unor date certe referitoare la compoziția de fază a compușilor superficiali, parțial reduși în domeniul stării de echilibru, pentru calculul vitezei de reoxidare s-a caracterizat gradul de reducere a catalizatorilor prin consumul total de oxigen în timpul reoxidării. În figura 8 se prezintă două diagrame tipice ale procesului de reoxidare a unui catalizator redus cu amestec 1 : 1 : 10 NH_3—C_3H_6 — aer și respectiv 1 : 1 NH_3 — C_3H_6. Se observă că la grade de reducere mai avansate se produce un consum aproape complet al oxigenului din primele impulsuri, după care cantitatea de oxigen neconsumat crește brusc, tinzînd spre valoarea limită corespunzătoare cantității de 2,7 cm^3 introduse prin impuls și care nu mai reacționează. Datorită acestui fapt, numai rezultatele impulsurilor finale de oxidare devin accesibile măsurătorilor cinetice.

Pentru calculul vitezei de reoxidare s-au făcut următoarele ipoteze:

— În lipsa difuziunii, concentrația oxigenului din impuls se menține 100%, consumul de oxigen manifestîndu-se prin îngustarea impulsului. Variația înălțimii picurilor cromatografice, nu este un efect al variației concentrației oxigenului în zona catalitică, ci se datorește difuziunii oxigenului neconsumat în coloana cromatografică, după ieșirea din reactor.

— La consum de oxigen sub 10% din valoarea inițială, timpul de contact al catalizatorului cu oxigenul se menține constant, în limita erorilor experimentale. În condițiile de experimentare (debit de eluent 190 ml/min., volum impuls 2,7 cm^3), acest timp de contact are valoarea de 1,4 s.

— Cantitatea de oxigen neconsumat din fiecare impuls este proporțională cu înălțimea picului cromatografic, ipoteză confirmată experimental.

Din toate determinările efectuate, rezultă că reacția de reoxidare este de ordinul 1, raportată la concentrația catalizatorului în stare redusă. Constanta de viteză a reacției de reoxidare s-a determinat din expresia:

$$K = \frac{2{,}303}{t_c} \log \frac{\sum_{n=n}^{n=n_s} h_s - h_n}{\sum_{n=n+1}^{n=n_s} h_s - h_n} \qquad (6)$$

unde:

n este numărul impulsului de oxigen;

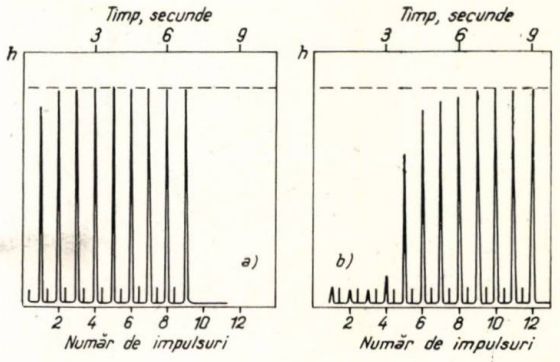


Fig. 8. Diagrama tipică de reoxidare a unui catalizator redus în prealabil cu 5 impulsuri de amestec C_3H_6: NH_3 : aer = 1 : 1 : 10 în volume (a), sau cu 5 impulsuri de amestec C_3H_6 NH_3 = 1 : 1 în volume (b).

n_s — numărul de impulsuri de oxigen necesar pentru reoxidare completă;

h_n — înălțimea vîrfului cromatografic al oxigenului neconsumat la impulsul n;

h_s — înălțimea vîrfului cromatografic al oxigenului neconsumat la impulsul n_s;

t_c — timpul de contact al catalizatorului cu oxigenul pentru un impuls (1,4 s).

Se poate determina o valoare a constantei de viteză a procesului de reoxidare pentru fiecare impuls de oxigen. S-au considerat corecte valorile calculate, în următoarele condiții:

$$\frac{h_s - h_n}{h_s} < 0{,}1; \qquad (7)$$

$$h_s - h_n > 2 \text{ mm}. \qquad (8)$$

Nerespectarea condiției (7) duce la valori eronate, din cauza variației timpului de contact t_c în funcție de consumul de oxigen, iar nerespectarea condiției

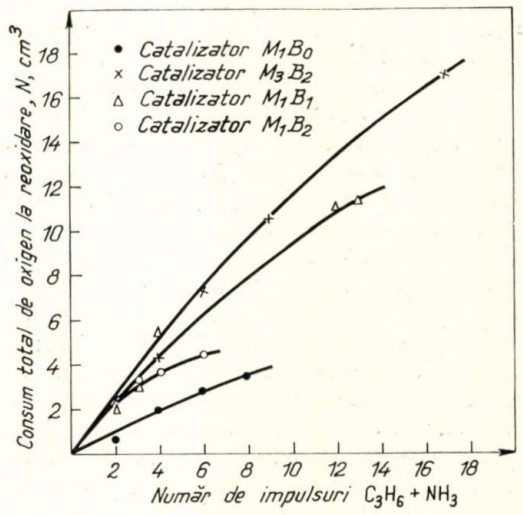


Fig. 9. Variația consumului total de oxigen la reoxidare în funcție de numărul de impulsuri cu amestec echimolecular $C_3H_6 + NH_3$ injectate în prealabil. Temperatura 450°C; timp contact 1,4 s puls; cantitate catalizator 2 ml.

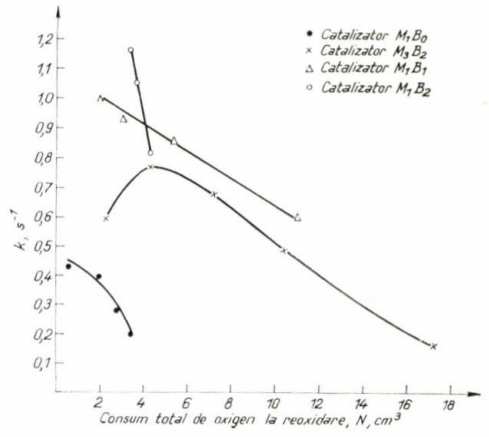


Fig. 10. Variația constantei de viteză a procesului de reoxidare în funcție de gradul de reducere prealabil cu amestec echimolecular C_3H_6 — NH_3 determinat prin consumul de oxigen la reoxidare completă. Condițiile experimentale din figura 9.

(8) duce la erori mari în determinarea valorii diferenței h_s—h_n. Pentru valorile din acest domeniu s-a calculat o valoare medie, abaterile relative față de această valoare medie fiind mai mici de 10%.

Consumul total de oxigen la reoxidare s-a calculat conform expresiei:

$$\sum O_2(N\ cm^3) = \frac{Vd \sum_{n=1}^{n=n_s} h_s - h_n}{h_s} \qquad (9)$$

unde:

V_d este volumul dozatorului.

În figura 9 s-a reprezentat variația consumului total de oxigen în funcție de numărul de impulsuri, reactante de amestec echimolecular C_3H_6—NH_3, introduse în prealabil peste catalizator. Se observă că reductibilitatea catalizatorilor, în condițiile experimentărilor, la același număr de impulsuri, variază în funcție de compoziția chimică și de fază în următoarea succesiune: $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3 > Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3 > Bi_2O_3 \cdot MoO_3 > MoO_3$, în concordanță cu raportul atomic Mo/Bi în seria molibdaților de bismut.

Din figura 10 se observă că, constanta de viteză a reacției de reoxidare scade la creșterea gradului de reducere prealabilă, exceptînd catalizatorul M_3B_2 care are un maxim al constantei de viteză la grad de reducere corespunzător unui consum de 5 cm^3 oxigen. Fenomenul poate fi explicat în două ipoteze:

a. Dacă se consideră un model geometric în straturi al catalizatorului, oxigenul din rețea fiind imobil, la primele impulsuri de oxigen se reoxidează, în prima fază, stratul superficial parțial redus. Astfel, deși prin tehnica folosită se poate studia numai stadiul final al reoxidării, la grade diferite de reducere prealabilă se realizează posibilitatea determinării vitezelor de reoxidare ale diferitelor straturi din apropierea suprafeței catalizatorului. În această ipoteză, fenomenul de scădere a constantei de viteză a procesului de reoxidare în funcție de gradul de reducere prealabilă se poate interpreta ca o scădere a vitezei de reoxidare în profunzimea stratului de catalizator.

b. Considerînd că o parte din oxigenul rețelei este mobil, fenomenul de reducere este caracterizat prin migrarea anionilor de oxigen spre suprafața catalizatorului, iar fenomenul de reoxidare prin migrarea acelorași anioni spre profunzimea rețelei catalizatorului. Fenomenul observat se poate explica, în acest caz, considerînd migrarea anionilor de oxigen în rețea ca stadiu limitativ de viteză al procesului global de reoxidare.

Trebuie precizat că, pentru aprecierea calității catalizatorilor studiați, s-a urmărit reducerea cu amestec reactant C_3H_6—NH_3 ca proces de reducere selectivă cu formare de acrilonitril și apă. Deși catalizatorul M_3B_2 se reduce mai puternic la același număr de impulsuri, conversia propenei în acrilonitril este mai mică decît la catalizatorul M_2B_1 care se reduce comparativ mai puțin.

Capacitatea de reducere a catalizatorilor din seria preparată crește cu raportul atomic Mo/Bi pînă la catalizatorul M_3B_2, în funcția de reducere (K_1), molibdenul avînd un rol preponderent (ecuația 1). Prin compararea vitezelor de reoxidare, rezultă că viteza de reoxidare, la același grad de reducere, crește cu conținutul de bismut al catalizatorilor, aceasta determinînd probabil funcția de reoxidare (K_2) (ecuația 2).

Raportate la procesul de amoxidare, cele două funcții ale catalizatorului trebuie privite în interdependență, fiind evident că numai una dintre funcții nu conferă catalizatorului activitate maximă.

Catalizatorul M_1B_1, conținînd preponderent faza $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$, posedă o capacitate mare de reducere selectivă și viteză mare de reoxidare. Această fază are și activitate maximă în procesul de amoxidare a propilenei în prezența oxigenului în fază gazoasă. Catalizatorul M_1B_2, conținînd preponderent faza $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$, deși are viteză mare de reoxidare, după primele impulsuri reactante $C_3H_6 + NH_3$ are capacitate mică de reducere și activitate mai slabă în reacția de amoxidare.

Din considerațiile prezentate, rezultă că fenomenele de reducere și reoxidare superficială reprezintă caracteristici importante ale catalizatorilor folosiți în procesele de oxidare și amoxidare catalitică, studiul lor putînd da informații utile referitoare la comportarea catalizatorilor în reacție.

Bibliografie

1. Șerban, S., Revista de Chimie **18**, nr. 2, 1967, p. 65.
2. Șerban, S. și Goidea, D., Revista de Chimie, **16**, nr. 11—12, 1965, p. 537.
3. Șerban, S., Goidea, D. și Anghel, N., Revista de Chimie, **17**, nr. 8, 1966, p. 460.
4. Șerban, S., Făgărășanu, C. Cotigă, M. și Levința, V. Revista de Chimie, **20**, nr. 5, 1969, p. 283.
5. Erman, L. Ya., Gal'perin, E. L., Kolcin, I. K., Dobrianskii, G. F. și Cernișev, K. S. Zhurnal Neorganiceskoi Khimii, **9**, nr. 9, 1964, p. 2 174.
6. Kolcin, I. K., Bobkov, S. S. și Margolis, L. Ya., Neftekhimia, **4**, nr. 4, 1964, p. 301.
7. Kokes, R. J., Tobin, H. și Emmett, R. H. J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1955, p. 309.
8. * * * Institutul de Fizică București, Studiul compoziției de fază și determinarea dimensiunilor medii de cristalite prin metoda difracției Röntgen în catalizatori Mo—Bi pentru sinteza acrilonitrilului, mai 1972, *lucrare nepublicată.*
9. Trifiro, F. Hoser, D. și Scarle, R. D. J. Catalysis, **25**, 1972,, p. 12.
10. Mars, P. și Van Krevelen, D. W. Chem. Eng. Sci., **3**, 1954, p. 41.
11. Aykan, K. J. Catalysis, **12**, 1968, p. 281.
12. Gel'bstein, A. I., Sadovski, A. S. și Avetisov, A. K., Kinetika i kataliz, **13**, nr. 3, 1972, p. 581.

▲ ▲ ▲

F. Urseanu şi C. Drăghici

DERIVAŢI N-ACILAŢI AI PIRAZOLANTRONEI

Un vechi şi valoros intermediar utilizat pentru sinteze de coloranţi de cadă pentru bumbac [1] îl reprezintă 1,9-pirazolantrona (VI) [2, 3], iar cei mai importanţi derivaţi substituiţi sînt compuşii N-alchilaţi şi cei N-acilaţi ai acesteia.

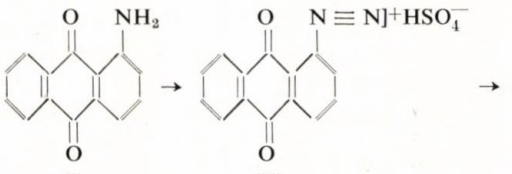
Literatura de specialitate [4—7] prezintă numeroase date referitoare la sinteza şi caracterizarea spectrală a derivaţilor N-alchilaţi ai pirazolantronei şi ai coloranţilor obţinuţi pe baza acestora.

Izolat, sub formă de intermediar în unele reacţii, este menţionată în literatură N-acetilpirazolantrona [8,9].

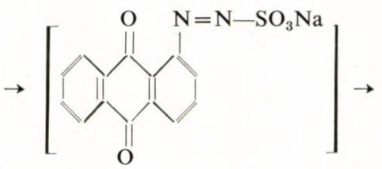
În lucrarea de faţă s-a propus realizarea prin sinteză a N-acetilpirazolantronei (VII) şi N-benzoilpirazolantronei (VIII) şi caracterizarea lor spectrală.

Sinteza derivaţilor N-acilaţi ai 1,9-pirazolantronei

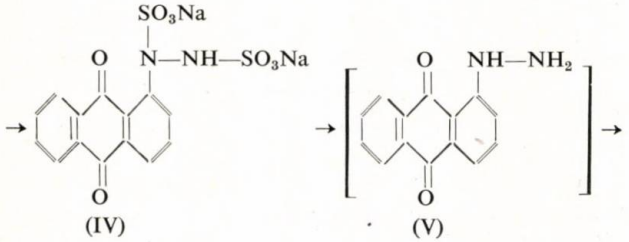
Fiind necesară pirazolantrona ca materie primă pentru reacţiile de acilare, a fost reluată sinteza clasică a acesteia [2, 3]: diazotarea 1-aminoantrachinonei (I) cu acid nitrozilsufuric, reducerea sării de diazoniu (II) cu soluţie apoasă de sulfit de sodiu cu formare de 1-antrachinonilhidrazindisulfonat de sodiu (IV), izolarea acestuia din masă prin salifiere cu clorură de sodiu şi ciclizare prin încălzire cu acid sulfuric concentrat:



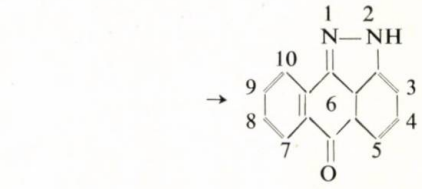
(I) (II)



(III)



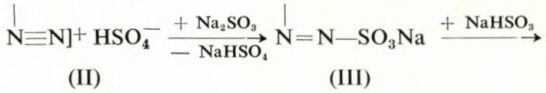
(IV) (V)



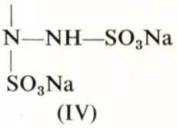
(VI)

antra [1,9—cd]pirazol—6 (2H)—ona

Faţă de metoda de lucru descrisă în literatură [2], la faza de reducere a sării de diazoniu (II) s-a reuşit o scurtare a timpului de reacţie de la 15 la 10 ore, lucrîndu-se cu amestec de sulfit şi bisulfit de sodiu în exces, pentru siguranţa separării cantitative a 1-antrachinonilhidrazindisulfonatului de sodiu (IV); s-a evitat, astfel, prezenţa 1-antrachinonilazosulfonatului de sodiu (III) netransformat în produsul final:

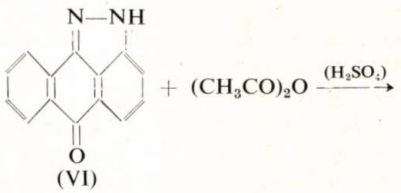


(II) (III)

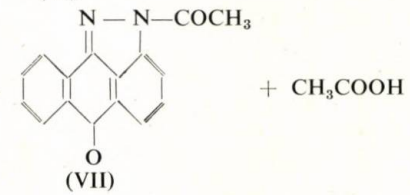


(IV)

Acetilarea pirazolantronei (VI) s-a efectuat prin încălzirea la reflux a acesteia în anhidridă acetică, adăugîndu-se acid sulfuric drept catalizator:

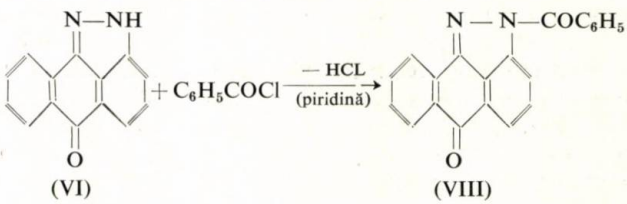


(VI)



(VII)

Benzoilarea s-a efectuat prin încălzirea la reflux în *orto*-diclorbenzen a pirazolantronei (VI) cu clorură de benzoil, adăugînd piridină în timpul reacţiei pentru neutralizarea acidului clorhidric format:



(VI) (VIII)

Partea experimentală

1. Într-o soluție de acid nitrozilsulfuric, obținută din 6,8 g $NaNO_2$ uscat și 150 ml H_2SO_4 96%, se adaugă 13,38 g (0,06 mol) compus I în timp de 1 h la 15—20°C. Reacția de diazotare este definitivată prin încălzire la 30—35°C în 3,5 h.

Notă: sfîrșitul reacției de diazotare se determină prin luarea unei mici probe din masă și care, trecută pe apă, trebuie să fie perfect solubilă.

Precipitatul brun format (II) se filtrează și se spală cu circa 300 ml soluție NaCl 25%, iar în filtrat, care conține o parte din sarea de diazoniu solubilizată, se adaugă soluție de $ZnCl_2$ 50% pentru precipitarea acesteia ca sare dublă (clorozincat); după filtrare, se spală precipitatul cu soluție NaCl 25%, cele două porții de sare de diazoniu se reunesc și merg la reducere cu sulfit de sodiu.

2. Sarea de diazoniu (II), astfel obținută, se introduce într-o soluție formată din 21,8 g Na_2SO_3 în 250 ml apă și se agită 8 h la 20—25°C, (în timpul reacției se menține *p*H-ul mediului la slab alcalin, *p*H $\simeq$ 7,5, prin adăugare de soluție de NaOH), apoi se adaugă 9,8 g $NaHSO_3$ și se încălzește 2 h la 70—75°C.

Notă: o probă luată din masă și dizolvată în apă formează o soluție de culoare orange, care, eluată pe hîrtie cromatografică Whatman nr. 1 în sistem ascendent folosind ca eluent soluție NaCl 1%, arată transformarea completă a compusului II în IV.

În soluția fierbinte, se adaugă 36 g NaCl, apoi se răcește masa la 0—5°C, se filtrează precipitatul orange al produsului IV, se spală cu circa 75 ml soluție NaCl 25% pînă ce filtratul este incolor și se usucă la 40—50°C și p = 10 mm Hg (se obțin circa 34 g produs IV care conține și NaCl).

3. Compusul IV, astfel obținut, se dizolvă în 280 ml H_2SO_4 96% și soluția rezultată se încălzește 2,5 h la 90—95°C, apoi se răcește la 10—15°C și se toarnă peste 650 g ghiață; se filtrează precipitatul galben-verzui format, se spală cu apă pînă ce filtratul este neutru și se usucă la 70—80°C. Se obțin 11 g produs VI (Randament 84%).

4. Se adaugă 4,4 g (0,02 mol) compus VI și 1 ml H_2SO_4 96% catalizator în 80 ml anhidridă acetică, se încălzește amestecul la reflux timp de 6 h, apoi se răcește la 0—5°C, se filtrează precipitatul slab gălbui, se spală cu acid acetic și se usucă la 40—50°C și p = 10 mm Hg. Se obțin 4,82 g produs VII (Randament 91,8%).

5. Un amestec format din 4,4 g (0,02 mol) compus VI și 2,48 ml (3 g; 0,022 mol) clorură de benzoil în 70 ml *orto* — diclorbenzen se încălzește la reflux timp de 5 h; în timpul reacției se adaugă 2 ml piridină pentru neutralizarea acidului clorhidric format. În final, se răcește masa la 0—5°C, se filtrează precipitatul gălbui (foarte slab colorat) format, se spală cu puțin eter etilic și se usucă la 70—80°C. Se obțin 6,05 g produs VIII (Randament 93,3%).

Analize

După purificare prin recristalizare dintr-un solvent potrivit (vezi tabela 1), compușii sintetizați au fost supuși analizelor elementară și spectrală.

Punctele de topire ale pirazolantronei (VI) și N-acetilpirazolantronei (VII) corespund celor date în literatura de specialitate [10, 8].

Analiza elementară. Au fost efectuate microcombustii, determinîndu-se azotul după metoda micro-Dumas și carbon, hidrogen după metoda Pregl modificată.

Rezultatele, care reflectă o bună concordanță între valorile calculate teoretic și cele obținute practic, sînt prezentate în tabela 1.

Analiza spectrală. Au fost înregistrate spectre de absorbție în infraroșu, ultraviolet și vizibil ale produșilor.

Spectrele *IR* au fost înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului UR-10, în pastilă de KBr.

Frecvențe de vibrații caracteristice ν [cm^{-1}]:

Compusul VI: 696 f.i.; 741 i; 770 f.i.; 1290 f.i.; 1385 i; 1601 f.i.; 1641 i; 1670 f.i; 3048 m; 3080 m.

Compusul VII: 695 i; 740 i; 780 i; 1280 i; 1330 i; 1370 i; 1592 i; 1661 i; 1718 f.i;

Compusul VIII: 698 f.i; 715 i; 741 i: 778 i; 785 i; 1291 i; 1350 f.i; 1372 f.i.; 1598 i; 1672 f.i; 1696 f.i.

(m = mediu; i = intens; f.i = foarte intens)

În compusul nesubstituit VI, există în regiunea absorbțiilor grupei carbonil o bandă la 1670 cm^{-1}, caracteristică pentru sistemul pirazolantronic. La o frecvență mai joasă, apare o bandă la 1 641 cm^{-1} atribuită frecvenței de vibrație a dublei legături $\nu_{C=N}$.

La derivații N-acilați apare, pe lîngă frecvențele corespunzătoare celor de mai sus, cîte o bandă caracteristică frecvenței grupei carbonil din acil; astfel, derivatul N-acetilat (VII) prezintă, în plus, o bandă foarte intensă la 1718 cm^{-1}, iar derivatul N-benzoilat (VIII), o bandă foarte intensă la 1696 cm^{-1}.

Tabela 1

ANALIZA ELEMENTARĂ

Compusul	Formula brută	Solvent pentru recristalizare	Pt. °C	C%	H%	N%
				Calculat Găsit	Calculat Găsit	Calculat Găsit
VI	$C_{14}H_8N_2O$	*o*-diclorbenzen	285,5	76,36 76,12	3,64 3,47	12,73 12,91
VII	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	anhidridă acetică	212—3	73,27 72,95	3,84 4,17	10,67 10,78
VIII	$C_{21}H_{12}N_2O_2$	*o*-diclorbenzen	240,5	77,78 77,91	3,70 4,00	8,64 8,43

Tabela 2

MAXIME DE ABSORBȚIE ÎN ULTRAVIOLET ȘI VIZIBIL

Compus	$\lambda_{max.}$ [nm]	lg ε_{max}	Compus	λ_{max} [nm]	lg $\varepsilon_{max.}$	Compus	$\lambda_{max.}$ [nm]	lg ε_{max}
VI	231	4,252	VII	230	4,212	VIII	230	4,411
	256	4,041		256	4,011		256	4,007
	266	4,083		266	4,054		265	4,050
	300	4,111		299	4,079		301	4,061
	400	3,965		400	3,915		400	3,920

Notă: compușii VI, VII și VIII prezintă o bandă de absorbție la limita domeniului vizibil ($\lambda_{max} = 400nm$) care justifică nuanța galben-verzuie a acestora.

Spectrele U.V. și vizibil au fost determinate din etanol cu aparatul Specord. Rezultatele sînt prezentate în tabela 2.

Concluzii

S-a preparat 1,9-pirazolantrona după metoda clasică descrisă în literatură — diazotarea l-aminoantrachinonei cu acid nitrozilsulfuric, reducerea sării de diazoniu cu sulfit alcalin și ciclizarea l-antrachinonilhidrazindisulfonatului de sodiu format în acid sulfuric concentrat — și s-a reușit o scurtare a timpului de reacție la faza de reducere a sării de diazoniu, folosindu-se pentru aceasta un amestec de sulfit și bisulfit de sodiu.

S-au preparat derivații N-acetilat și N-benzoilat ai pirazolantronei; analizele elementare și cele spectrale efectuate demonstrează obținerea produșilor respectivi.

Bibliografie

1. Reichel, J., Tehnologia coloranților antrachinonici, Editura Academiei R.P.R., București, 1961, p. 394.
2. * * * Patent Germania 163447, 1904. Frd., **8**, p. 301.
3. * * * Patent Germania 171293, 1904, Frd., **8**, p. 304.
4. * * * Patent S.U.A. 1766719, 1930.
5. Bradley, W. și Kenneth, G. W., J. Chem. Soc., 1952, p. 1 636.
6. Bradley, W. și Bruce, C. S., J. Chem. Soc., 1954, p. 1 894.
7. Rozanov, N. A., J. Russ, Phys. Chem. Soc., **48**, 1916, p. 1 221. Chem. Abstr., **11**, 1917, p. 1 419.
8. Viertel, A., Ber. dtsch. chem. Ges., **45**, 1912, p. 2 233.
9. * * * Patent Germania 457182, 1926. Frd. **16**, p. 1 371.
10. Maki, T., Akamatsu, T. și Maezawa, M., J. Chem. Soc Japan, **54**, 1951, p. 244. Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 2 490.

◇◇◇◇◇

BREVET nr. 54 024

Dosar OSIM nr. 60 047
Data înregistrării: 21.V.1969
Data publicării: 4.IV.1972

Inventatori: **Mihail Vlăescu**
Angelo Avram Beligrădeanu
Ion Marin
Elena Mareș
Anton Stoian
Chiriac Peta

C.I.B.: C 01 g, 29/00
Cl.: 12 n 29/00
C.Z.U.: 661 871

Titular: Fabrica chimică „Sintofarm"-BUCUREȘTI

PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU OBȚINEREA AZOTATULUI DE BISMUT

Prezenta invenție se referă la un procedeu și la o instalație pentru obținerea azotatului de bismut prin tratarea bismutului metalic cu acid azotic, cu aplicare în general și pentru obținerea azotaților altor metale.

Față de procedeele cunoscute în literatură, invenția evită poluarea atmosferei cu oxizi de azot, instalația și manevrarea acesteia sînt simple, necomportînd aparate sensibile de măsură, reglaj sau control și folosește materii auxiliare ieftine, ca aer și apă.

Ea constă în introducerea unui jet continuu, peste bismut metalic și suspendat într-un spațiu închis, a acidului azotic în cantitate și concentrație corespunzătoare asigurării în tot timpul reacției a unui $pH = 1 \ldots 2$, concomitent cu introducerea de aer în spațiul cu gaze rezultate din reacție pentru oxidarea monoxidului de azot la oxizi superiori. Pentru intensificarea și desăvîrșirea reacției se aplică o agitare pneumatică cu aer suplimentar introdus în mediu lichid de reacție, gazele rezultate fiind captate și supuse absorbției în contracurent cu apă.

Pentru realizarea procedeului se folosește o instalație alcătuită dintr-un reactor prevăzut la exterior cu manta de încălzire și în interior cu un coș cilindric din plasă de aliaj inoxidabil și cu o conductă pentru introducerea aerului comprimat. Reactorul este, de asemenea, prevăzut cu două conducte pentru alimentarea cu acid azotic și respectiv cu aerul necesar oxidării, precum și cu o conductă pentru evacuarea azotatului de bismut și alta pentru captarea și dirijarea oxizilor de azot la o coloană cu umplutură sau cu talere unde are loc absorbția oxizilor de azot în apă.

✦ ✦ ✦ CRONICĂ ✦ ✦ ✦

GIULIO NATTA — CU OCAZIA CELEI DE-A 70-A ANIVERSĂRI

Profesorul Giulio Natta de la Institutul Politehnic din Milano, laureat al premiului Nobel, a împlinit 70 de ani, dintre care aproape o jumătate de secol au fost dedicaţi studiului chimiei.

Absolvent al facultăţii de inginerie chimică industrială a Institutului Politehnic din Milano în anul 1924, Giulio Natta s-a dedicat cu pasiune activităţii de cercetare, străduindu-se neîncetat să împingă tot mai departe hotarele cunoaşterii în aproape toate domeniile chimiei: cinetică, structură chimică, inginerie chimică şi chimie industrială, cataliză, chimia organo-metalică, lucrările sale culminînd într-una din cele mai moderne şi dinamice direcţii, chimia macromoleculelor.

În 1955 un savant din Statele Unite aprecia că descoperirea polimerizării stereospecifice de către Natta reprezintă o revoluţie în chimia macromoleculelor. În 1963, cu ocazia atribuirii premiului Nobel profesorului Natta pentru contribuţii aduse în acest domeniu, s-a afirmat că o asemenea descoperire este una din ultimele descoperiri importante posibile în domeniul chimiei industriale organice de tip tradiţional — şi pînă în prezent timpul a confirmat aceste afirmaţii: polimerizarea stereospecifică rămîne capitolul cel mai important deschis în 1954 în domeniul chimiei macromoleculelor şi de la începutul deceniului al şaselea, nu au mai apărut descoperiri de o importanţă atît de vastă în industria chimică încît să conducă la punerea la punct fie a produselor, fie a proceselor absolut noi. Aspectul aplicativ al studiilor lui Natta poate fi mai bine subliniat dacă se aminteşte că produsele polimere descoperite direct de Natta şi colaboratorii săi, sau apărute ca urmare a studiilor şi cercetărilor sale, sînt fabricate azi pe scară largă în toată lumea. Numai în Statele Unite se produc 570 000 t/an polipropilenă izotactică pentru materiale plastice, fibre şi pelicule, peste 275 000 t/an polibutadienă 1,4 cis, care a şi devenit al doilea elastomer sintetic ca importanţă, şi 75 000 t/an copolimeri etilenă-propilenă, cărora li se prevede o tot mai mare importanţă ca elastomeri. Pe plan ştiinţific importanţa lucrărilor lui Natta nu este subliniată numai de conferirea unui premiu Nobel dar, mai ales, de faptul că şi în zilele noastre, după scurgerea unui interval de timp relativ mare, temele de cercetări iniţiate de marele savant constituie obiect de studiu şi dezvoltare în numeroase laboratoare din întreaga lume.

O contribuţie importantă a profesorului Natta în domeniul învăţămîntului este modificarea radicală a predării cursului de chimie industrială care, în mod tradiţional, se limita la expunerea principalelor tehnologii clasificate pe grupe fie după materia primă, fie după produsele finite obţinute. Dezvoltarea ştiinţifică şi tehnologică din ultimele decenii nu mai permitea acoperirea întregului domeniu în cele 60—70 de ore ale cursului universitar. Modernizarea propusă cu profundă competenţă de Natta constă în punerea la dispoziţia studenţilor, în mod clar şi concis, a cunoştiinţelor fundamentale pe care se bazează realizarea practică a unui proces chimic, ceea ce le permite acestora să se orienteze în producţia şi studiul unor categorii largi de produse, a unor substanţe din aceeaşi categorie chimică sau chiar a unor produse noi care urmează să fie descoperite.

Principalul curs predat de profesorul Natta şi care urmează să apară în patru volume, „Principii de inginerie chimică", reduce mult descrierea proceselor chimice industriale importante, care vor fi eventual tratate în alt curs, precum şi descrierea principalelor aparate din fabricile chimice, care este redată pe larg în cadrul altor cursuri. În schimb, se aprofundează noţiunile de chimie fizică aplicată la procese chimice şi metode de separare, de la termodinamica soluţiilor la echilibre chimice omogene şi eterogene, la cinetica reacţiilor succesive şi de catenă, cinetica reacţiilor catalitice etc.

Realizările deosebite ale profesorului Giulio Natta s-au datorat nu numai unei clarviziuni şi intuiţii caracteristice oamenilor de geniu, ci şi unui valoros nucleu de colaboratori. Este meritul savantului, care a ştiut să selecţioneze cele mai dotate elemente din fiecare serie de studenţi să-i îndrume fie spre activitatea industrială, fie spre cercetare, fie către cariera universitară şi să-i ajute să se realizeze. Acei studenţi merituoşi au efectuat primele lucrări de laborator inspirate de profesorul Natta, acei studenţi deveniţi ingineri au pornit primele instalaţii pilot de polimerizare a propilenei, acei studenţi au devenit azi reputaţii profesori universitari şi cercetători de la Institutul Politehnic din Milano care sînt cunoscuţi în toată lumea sub denumirea generică de „şcoala lui Natta". Foştii studenţi ai lui Natta au contribuit din plin la expansiunea spectaculoasă a industriei chimice italiene, mai ales în cadrul societăţii „Montecatini", beneficiara majorităţii brevetelor înscrise de Natta şi discipolii săi, fapt care contribuie la înscrierea anuală a zeci şi zeci de cercetători şi studenţi din întreaga lume la cursurile şcolii politehnice din Milano sau la bursele de specializare oferite de institut.

Revista italiană La chimica e l'industria a dedicat numărul său din februarie 1973 aniversării celor 70 de ani de viaţă şi muncă ai profesorului Giulio Natta. În semn de omagiu foştii săi studenţi şi colaboratori au publicat în acest număr cele mai recente lucrări de cercetare.

Astfel, M. Baccaredda, M. di Maina, P. Giusti, P. L. Magnani de la Universitatea din Pisa şi M. Bruzzone, S. Cesca, G. Ferraris şi A. Triola de la SNAM Proggetti SpA. s-au referit la noi sisteme catalitice pentru fabricarea cauciucului butil şi a poliizobutenei pe bază de alchil-aluminiu şi halogen (sau compus halogenat), care permit lucrul la temperaturi de —35÷—60°C, în loc de —100°C, cu economii de 50% din energia necesară răcirii şi cu proprietăţi mai apropiate de cauciuc butilic decît de poliizobutenă.

G. Crespi, A. Valvassori, V. Zamboni şi V. Flisi, de la secţiunea de cercetări şi brevete a societăţii Montedison SpA, tratează într-un articol relaţiile dintre structura şi proprietăţile elastomerilor etilenă-propilenă. Se analizează comportarea unor terpolimeri în care raportul etilenă/propilenă variază de la 1/1 la 5/1, iar drept al treilea monomer (1—2% molar) s-a folosit etilidennorbornen, 1,4-hexadiena sau diciclopentadiena.

Se stabilesc astfel cîteva din variaţiile proprietăţilor elastomerilor în funcţie de distribuţia monomerilor şi de structură în stare solidă şi în soluţie; de exemplu, se constată că solubilitatea în benzen, la aceeaşi greutate moleculară, creşte cu creşterea conţinutului de propilenă, proprietăţile reologice sînt corelate cu greutatea moleculară şi proporţia de polimer ramificat, proprietăţile mecanice şi dinamice sînt puternic influenţate de raportul etilenă-propilenă şi de microstructură (proprietăţi elastomere optime — proporţia 3/1, rezistenţă mecanică optimă în dauna elasticităţii — proporţia 5/1).

G. Dall' Asta, G. Stigliani, A. Greco, L. Motta, de la Centrul de cercetări Montedison—Milano prezintă un studiu asupra reacţiilor concurente de oligomerizare, izomerizare şi de tip Friedel—Crafts în metateza diolefinelor. Se descriu reacţiile de policondensare a α şi ω-dienelor (1,4-pentadienă, 1,5-hexadienă şi 1,7-octadienă), în prezenţa unui sistem catalitic cu trei componente: hexaclorură de tungsten, halogenură de alchil-aluminiu şi un activator care conţine oxigen. Pe lîngă structurile polienice prevăzute se constată formarea în cantităţi considerabile de produse de izomerizare prin reacţii tip Friedel-Crafts sau prin reacţii de ciclizare. Pentru a evita sau cel puţin minimaliza alchilarea lanţurilor nesaturate la dublele legături, cu formare de cicluri mai ales la oligomerii de greutate moleculară ridicată, s-a completat sistemul catalitic cu o bază Lewis (tiofen sau trifenilfosfură), lucrîndu-se la temperaturi relativ joase (20÷—20°C). În acest fel se obţin policondensări regulate, stereospecifice, avînd drept ţel realizarea unor oligomeri cu structură propenameră.

Ferdinando Danusso şi Paolo Ferruti de la Institutul de chimie industrială al Politehnicii din Milano, descriu sinteza unor noi polimeri sau copolimeri, conţinînd în moleculele lor funcţiuni chimice active împotriva acţiunii dăunătoare a unor elemente din

mediul ambiant. S-au sintetizat polimeri cu grupe funcţionale fenolice, cu funcţiuni aminice terţiare, cu funcţiuni hidrazinice, esterice, fosfinice, sulfonice, eterice etc. Aplicaţiile biomedicale ale noilor polimeri pot fi clasificate în mai multe categorii, şi anume:

— prevenirea silicozei de către polimeri cu greutate moleculară mai mare de 3 000, în care grupa activă $\equiv N \rightarrow O$ interacţionează cu grupele silanolice $\equiv Si—OH$ de la suprafaţa particulelor de silice, formînd complecşi mai stabili, protejînd celulele vii şi concentrînd polimerii la nivelul macrofagilor;

— neutralizarea activităţii anticoagulante a heparinei (sau a altor polizaharide acide), folosită în chirurgia cardiovasculară şi în circulaţia extracorporală a sîngelui, cu ajutorul polimerilor liniari hidrosolubili care, ca urmare a acţiunii lor, nu conduc la efecte secundare toxice sau funcţionale;

— inhibarea fenomenelor de metastază ale celulelor canceroase cu ajutorul unor polimeri care interferează cu materialele de diseminare ale celulelor canceroase din tumorile primare, neutralizîndu-le; acest nou tip de polimer trebuie să corespundă unor condiţii de *macromolecularitate*, pentru stabilitatea legăturii specifice dintre substanţă şi materialul biologic, de *detergenţă*, în sensul coexistenţei în aceeaşi moleculă a grupelor hidrofile şi lipofile, de *distribuţie* a zonelor hidrofile şi lipofile şi de prezenţă a funcţiunii de *amină terţiară* sau eventual *betainică*.

Lucrarea unor autori de la institutele de chimie industrială din Milano — M. Farina, G. Di Silvestro, U. Pedretti şi G. Frumusa — tratează polimerizarea cu raze γ a unor monomeri incluşi într-o matriţă cristalină de perhidrotrifenilen. Datorită restricţiilor geometrice impuse de structura cristalină, polimerizarea dienelor conduce la polimeri cu structură 1,4, în timp ce trienele conduc la polimeri 1,6. Încercările efectuate cu trans-1,3,5-hexatrienă, trans-2-metil şi trans-3-metilhexatrienă, trans-2,3-dimetil şi trans-2,5-dimetil-1,3,5-hexatrienă au condus la polimeri tip 1,6-trans puţin solubili în solvenţi chiar la temperaturi ridicate.

Giovanni Moraglio, de la Institutul de chimie industrială — Politehnica din Milano şi Giuseppe Gianotti, de la Centrul de cercetări Montedison — Milano, expun principalele rezultate asupra conformaţiei moleculare statistice ale polimerilor vinilici în soluţie-polipropilenă, polibutenă-1, polipentenă-1 şi polistiren; pentru aceşti polimeri, în configuraţie atactică şi izotactică, se redau valorile raportului $\bar{r}_0^2/nl^2$ şi variaţia sa cu temperatura.

Italo Pasquon, Ferruccio Trifiro şi Gianpiero Caputo, de la Politehnica din Milano prezintă date asupra activităţii catalitice a catalizatorilor Fe_2O_3 — MoO_3 în oxidarea butenei-1, într-un vas de reacţie cu agitator, arătînd că selectivitatea oxidării butenei-1 la butadienă sporeşte prin adăugarea de oxizi de telur, fiind influenţată puternic de concentraţia oxigenului.

M. Pegoraro, E. Beoti, G. di Lauro şi G. Pagani de la Politehnica din Milano indică metode de sinteză a unor polimeri noi antişoc: copolimer stiren-clorură de vinil fabricat în emulsie, terpolimer clorură de vinil-stiren-butadienă prin grefarea policlorurii de vinil şi a polistirenului pe polibutadienă, prin grefarea copolimerului clorură de vinil-stiren pe polibutadienă sau a polibutadienei pe copolimerul clorură de vinil-stiren, ultimul avînd excelente proprietăţi antişoc, cu avantajul faţă de ABS că preţul clorurii de vinil este mai scăzut decît preţul acrilonitrilului.

Lido Porri şi Dario Pini, de la Institutul de chimie organică industrială din Pisa, tratează polimerizarea stereospecific stereoselectivă a 5-metil-1,3-heptadienei la polimeri izotactici trans-1,4 în prezenţa sistemului catalitic $Al(i\,C_4H_9)_9$-$TiCl_3HRA$. Se arată că, în timp ce monomerul optic activ conduce la două tipuri de macromolecule izotactice, care diferă prin configuraţia racemică, respectiv optic activă, a atomului de carbon asimetric din catena principală, monomerul racemic dă naştere unor polimeri cu caracter predominant amorf.

D. Sianesi, A. Pasetti, R. Fontanelli, G. C. Beruardi şi G. Caporiccio de la Centrul de cercetări Montedison Milano-Linate publică rezultatele fotooxidării unor perfluorolefine, soldată cu obţinerea unor materiale macromoleculare cu foarte bune proprietăţi, de exemplu perfluorpolieteri care mai conţin proporţii variabile de grupe peroxidice. Structura produselor este influenţată de condiţiile de reacţie.

ENVITEC' 73
TEHNICA ÎN PROTECŢIA MEDIULUI – CONGRES ŞI EXPOZIŢIE INTERNAŢIONALĂ

Düsseldorf 8—14 oct. 1973

Avalanşa de deşeuri trebuie oprită.
Instalaţii complete de mare capacitate

Prin amenajarea haldelor „organizate" de gunoaie, prin arderea deşeurilor fără generare de gaze reziduale, prin compostare şi reutilizare în instalaţii complexe sau instalaţii individuale de mare capacitate, forurile legislative, economice şi tehnice încearcă să oprească şi să reducă în măsura posibilului creşterea ameninţătoare a avalanşei de deşeuri. Gunoaiele menajere şi industriale, nămolurile de decantare, deşeurile auto şi anvelopele uzate, aruncate în R. F. Germania în cursul anului 1970, s-au cifrat la 200 mil. m^3. Pînă în 1980 cantitatea de deşeuri se va dubla.

Înlăturarea şi prelucrarea deşeurilor a devenit o preocupare deosebită a cărei rezolvare se impune cu stringenţă. Tema „deşeuri" reprezintă din această cauză, alături de poluarea fonică, precum şi poluarea apelor şi a aerului, una din temele principale ale ENVITEC' 73 ce se va desfăşura între 8 şi 14 octombrie 1973 la Düsseldorf. Envitec' 73 va constitui cea mai cuprinzătoare reprezentare a „tehnicii de protecţie a mediului" de pe teritoriu R.F.G. Pericolele ce ameninţă societatea şi întregul sistem ecologic devin deosebit de clare dacă se ţine seama că în R.F.G. există peste 50 000 de halde de gunoaie, dintre care numai 120 pot fi considerate organizate, şi care infectează apele freatice, solul, atmosfera şi sănătatea omului. Peste jumătate din populaţie nu se bucură de o colectare reglementată a deşeurilor.

În acest domeniu industria va avea un domeniu ferm de activitate. Tehnicile de înlăturare a deşeurilor, nedăunătoare mediului tind să devină o ramură industrială importantă în viitor. De pe acum diferite firme specializate din R.F.G. înregistrează o evoluţie considerabilă a livrărilor de instalaţii pentru prelucrarea deşeurilor.

Legislaţia promovează şi sprijină domeniile de desfacere a noii tehnici de înlăturare a deşeurilor. Legea intrată în vigoare anul trecut constituie o primă contribuţie a forurilor legislative la reorganizarea radicală a sectorului de manipulare a deşeurilor.

Prin aplicarea legilor şi decretelor existente şi a celor în curs de soluţionare şi prin sistemele proiectate de control în mare măsură automatizat al apelor, solului şi aerului se restrînge din ce în ce mai mult posibilitatea practicării unor metode „scandaloase şi criminale" de manipulare a deşeurilor. Creşterea rapidă a munţilor de deşeuri, ca şi recunoaşterea pe scară din ce în ce mai largă a pericolelor pe care le prezintă acestea pentru sistemele ecologice, dovedesc că procedeele principale aplicate pînă acum, depozitarea organizată şi distrugerea prin ardere, nu mai sînt măsuri suficiente. Cîştigă din ce în ce mai multă importanţă procedeele de valorificare (compostarea) şi de reutilizare (recycling) a deşeurilor, alături de prelucrarea lor complexă la scară mare. Industria de specialitate a recunoscut perspectivele ce i s-au deschis, şi a trecut alături de organizaţiile de cercetare la lucrări intense de elaborare a procedeelor de protecţie a mediului ambiant.

Dezvoltarea va merge după toate probabilităţile, pe linia realizării unor instalaţii de mare capacitate în care, în funcţie de condiţiile regionale vor fi combinate tehnologiile clasice cu cele moderne printre care, în primul rînd, cele de reciclare. Adoptarea unor sisteme de mare capacitate se impune şi în scopul unei mai lesnicioase gospodăriri a apelor şi a unei îmbunătăţiri a calităţii fondului funciar.

Îndepărtarea deşeurilor, prin tehnologii nedăunătoare mediului este costisitoare; sînt necesare fonduri de investiţii atît pentru furnizorii de instalaţii, cît şi pentru beneficiarii acestor instalaţii. Grupa de lucru „Îndepărtarea deşeurilor", care a participat la elaborarea programului de protecţia mediului al guvernului federal, a apreciat că cheltuielile de investiţii necesare în următorii ani pentru realizarea instalaţiilor şi amenajărilor de înlăturare a deşeurilor se vor ridica la circa 2,8 miliarde DM. Evaluările făcute de alte foruri se cifrează la 5—6 miliarde DM.

Nivelul cheltuielilor de investiţii va fi condiţionat de tehnologiile de prelucrare adaptate, a căror alegere a fost lăsată deschisă prin legea în vigoare. Potrivit calculelor de pînă acum comportarea gunoaielor costă de trei ori mai mult decît simpla depozitare organizată, iar combustia lor aproape de şapte ori mai mult. Mijloacele financiare pentru realizarea acestor investiţii necesare nu pot fi puse la dispoziţie decît de o economie

națională dezvoltată care dispune de cele mai noi mijloace tehnice și este sprijinită activ de către cercetare. Este de menționat faptul că diferitele întreprinderi producătoare de instalații de prelucrare a nămolurilor de toate felurile sînt de pe acum în situația de a începe construirea unor sisteme adecvate.
Acest lucru va fi dovedit și de Envitec '73 în cadrul unei vaste expoziții internaționale pe tema „Tehnica și protecția mediului ambiant" care va ilustra capacitatea de ofertare tehnică existentă și liniile de dezvoltare ce se conturează în domeniul înlăturării deșeurilor în fața celor interesați din toate domeniile de activitate umană.

230 miliarde DM pentru apă curată! ENVITEC '73 prezintă procedee și căi de purificare a apelor

Una din firmele de renume mondial din S.U.A. intenționează să realizeze în următorii zece ani beneficii maxime, nu de pe urma vînzării vreunei băuturi răcoritoare de largă popularitate, ci prin construcția de instalații de purificare a apelor, știind că necesarul de apă și, deci, cererea de tehnologii de purificare se va dubla în următorii 20—30 de ani. Această situație ar trebui să fie în măsură să atragă atenția industriei de specialitate și a altor țări asupra interesantului domeniu de desfacere ce se deschide. Envitec '73, ce își va desfășura lucrările între 8 și 14 octombrie 1973, oferă un amplu teren pentru discutarea problemelor de tehnică a protecției mediului ambiant, unde, alături de domeniile poluării fonice, poluării aerului și manipulării deșeurilor va fi inclusă și problema purificării apelor.
Necesarul de apă al R. F. Germania se ridică astăzi la 16 mrd. m^3 și va ajunge în anul 2000 la 34 mrd. m^3. Consumul pe cap de locuitor, care astăzi este de 99 l/zi, va crește în următorii ani la 270 l/zi. Pentru a atinge țelurile stabilite prin programul federal de protecție a mediului — purificarea totală biologică sau pe o cale echivalentă a tuturor apelor — sînt necesare pînă în anul 1985 investiții în valoare de 9 mrd. DM/an pentru realizarea instalațiilor de alimentare cu apă, colectarea apelor uzate și epurarea acestora. Investițiile antecalculate pentru perioada 1985—2000 se ridică la circa 6,4 mrd. DM/an. Potrivit acestor antecalcule fundamentate, totalul investițiilor se va cifra la 230 mrd. DM.
Rezervele de apă ale R. F. Germania sînt de circa 46 mrd. m^3/an și pot acoperi cu ușurință necesarul actual (16 mrd.m^3). S-ar putea ca aceste rezerve să fie suficiente și pentru anul 2000. Dat fiind că pe de o parte, rezervele de apă nu pot fi sporite prin intervenția omului, iar pe de altă parte impurificarea crescîndă a apelor prin noxe și deșeuri în zonele dens populate, se întrevede de pe acum insuficiența rezervelor de apă freatică. Din această cauză se caută de pe acum procedee de purificare care să permită tratarea apelor de suprafață poluate. Studiile efectuate au demonstrat că consumul de apă al Europei Occidentale depășește de trei ori cantitatea ce poate fi regenerată prin circuitul natural al apei. Aceasta obligă la mari eforturi tehnice și economice în direcția reutilizării multiple a apelor de suprafață. Potrivit calculațiilor întocmite de Asociația industriei germane — BDI, pînă în anul 1985 vor fi necesare, numai pentru instalațiile de decantare, investiții în valoare de circa 22 mrd. DM. La aceasta se adaugă pentru instalațiile comunale un volum de investiții în valoare totală de 43 mrd. DM, repartizat după cum urmează: pentru instalațiile de epurare a apelor uzate — 10 mrd. DM, pentru construcția rețelelor de canalizare locale — 25 mrd. DM, și pentru modernizarea instalațiilor vechi — 8 mrd. DM. Nivelul tehnicii de epurare din R. F. Germania este, potrivit părerii experților, „însemnat". Pentru apele uzate menajere și cea mai mare parte a apelor reziduale industriale sînt cunoscute procedee eficiente de epurare biologică sau biologic-chimică. Se știe, însă, că numai 5000 de localități (din totalul de 24 000) dispun de stații de epurare biologică cu o funcționare satisfăcătoare, în timp ce 7000 de localități dispun de rețele de canalizare, dar nu și de instalații de epurare. Astfel, numai 35—40% din populație este racordată la rețelele de epurare.
Se impune o creștere sensibilă a cheltuielilor de cercetare și dezvoltare pentru a face față constrîngerii exercitate de sistemele ecologice și a realiza măsurile cerute de lege.
Pentru a nu crește și mai mult cheltuielile, și așa foarte mari, pentru epurarea apelor, generatorii de ape uzate ca și producătorii de instalații de epurare și preparare se văd în fața obligațiilor stringente de a trece pe măsura creșterii necesarului la o reutilizare multiplă a cantităților de apă disponibile. Aceasta presupune realizarea pe scară din ce în ce mai mare a unor circuite închise comune.
O dată cu creșterea consumului de energie ce se prevede a fi acoperit printr-o creștere a numărului de centrale atomoelectrice apare, alături de un necesar mai mare de apă de răcire, obligația realizării unor sisteme de anihilare a căldurii reziduale.
Cu cît va fi mai mare numărul de instalații de epurare și de circuite închise, va crește și cantitatea de nămol de decantare. Dacă în 1975 cantitatea de nămol a fost de 25 mil. m^3, ea va crește în 1985 la 48 mil. m^3. Necesitatea înlăturării raționale și nedăunătoare mediului a acestui nămol deschide industriei un alt cîmp de activitate, indiferent dacă accentul va cădea asupra distrugerii nămolurilor prin ardere sau comportării lor cu gunoaiele menajere.
Rezultatele de pînă acum, ca și direcțiile de dezvoltare conturate pentru viitor oferă cei mai mari șorți de izbîndă ofertanților de sisteme supraregionale, nemaivorbind de faptul că alimentarea cu apă nu va mai putea fi organizată în următoarele decenii în condiții satisfăcătoare dacă nu se va urmări o colaborare pe baze multinaționale cu organizațiile ce se preocupă de problemele gospodăririi apelor.
Industria de specialitate este în situația de a oferi de pe acum soluții și căi pentru proiecte vaste, pe termen lung, așa cum o va dovedi manifestarea Envitec '73 ce se va desfășura la Düsseldorf (8—14 octombrie 1973).

BREVET nr. 54 230

Dosar nr. 60995 C.I.B.: C 01 d, 7/10
Data înregistrării: 10.IX.1969 Cl.: 12 I, 7/38
Data publicării: 8.VI.1972 C.Z.U. 661 83
Inventatori: **Dezideriu Ausländer, Corina Șerban Ioana Dăbală—Cluj** Titular: Uzina de produse Sodice „UPSOM"—OCNA MUREȘ

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA BICARBONATULUI DE SODIU CRISTALIN CU SUPRAFAȚA SPECIFICĂ MARE

Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru obținerea bicarbonatului de sodiu cristalin cu suprafață specifică mare, cu dimensiuni mici ale granulelor cristalelor, prin accelerarea vitezei de reacție.

Carbonatarea soluției de carbonat de sodiu se efectuează într-o coloană prevăzută cu un sistem de răcire, respectiv de încălzire legată de un rezervor în care recircularea se realizează cu ajutorul unei pompe. În circuitul rezervor, coloană, rezervor, este plasat un generator hidrodinamic de ultrasunete, în partea superioară a coloanei de carbonatare, care produce un cîmp ultrasonic cu o frecvență cuprinsă între 20—25 kHz. Fasciculul ultrasonic este orientat asupra lichidului din coloană, care este o soluție de carbonat de sodiu pe direcția verticală, concomitent cu introducerea pe la partea inferioară a coloanei bioxidului de carbon la o presiune de 1,5—2,5 atm.
Procedeul, conform invenției, permite obținerea unui produs cristalin cu calități superioare cu suprafață specifică mare și cu un randament mare, simultan cu intensificarea procesului eterogen de carbonatare și cu mărirea vitezei de reacție.

I. Solacolu, Cornelia Solacolu şi C. Giurcanu

COMPUŞI CLATRAŢI AI COMBINAŢIILOR COORDINATIVE

II. Gradul de compactitate al reţelelor cristaline şi caracterul ligandului tiocian în clatraţii de tipul $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$. Ar şi în combinaţiile coordinative suport

Aşa cum s-a arătat într-o publicaţie anterioară [1], datele studiului termoanalitic al combinaţiilor coordinative $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_n$ în care M = Ni, Co şi $n = 2$ şi 4 şi al compuşilor clatraţi ai combinaţiilor hexacoordinate cu *p*-xilen, au verificat teoria eliminării în trepte a moleculelor de hidrocarbură aromatică şi a liganzilor piridinici în procesele de descompunere termică a clatraţilor de acest tip [2, 3] şi au verificat un model structural propus pentru combinaţiile de acest tip [2], propus în urma studiului echilibrelor de disociere printr-o metodă manometrică. În conformitate cu acest model structural, în combinaţia suport hexacoordinată $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$ moleculele de ligand 4-metilpiridină sînt legate în mod diferit: două dintre ele sînt legate la atomul metalic, în timp ce celelalte două sînt închise în goluri celulare de tip clatrat (C_1). Închiderea moleculelor de ligand în reţeaua de combinaţie coordinativă produce formarea în reţea a unor goluri celulare libere (C_2), în care pot fi închise molecule de hidrocarbură aromatică cu caracteristici geometrice corespunzătoare.

S-a arătat [1] că, pentru verificarea acestui model structural, sînt necesare:

— determinarea gradului identic de compactare al reţelelor cristaline pentru compuşii clatraţi $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$. Ar şi pentru combinaţiile coordinative suport $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$, precum şi stabilirea gradului diferit de compactare pentru reţelele combinaţiilor cu cifră inferioară de coordinaţie $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2$, şi;

— stabilirea caracterului ambidentat al ligandului tiocian în compuşii clatraţi şi în combinaţiile suport hexacoordinate, astfel încît în aceşti compuşi hexacoordinarea să fie satisfăcută prin stabilirea unor punţi de tiocian între atomii de metal vecini în reţea şi nu prin legarea identică a tuturor liganzilor piridinici la atomul metalic.

În acest scop, compuşii clatraţi şi combinaţiile coordinative suport:

$Ni(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2$	$Co(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2$
$Ni(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$	$Co(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$
$Ni(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot p\text{-xilen}$	$Co(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot p\text{-xilen}$

preparaţi şi caracterizaţi aşa cum s-a arătat [1], au fost studiaţi difractometric cu raze X, în scopul determinării caracteristicilor cristaline, precum şi spectrofotometric în infraroşu, în scopul stabilirii caracterului ligandului tiocian.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Determinări difractometrice

Pentru determinările difractometrice cu raze X, s-au folosit cristale cu dimensiunea de 0,5—1 micron, obţinute prin cristalizarea lentă (25—30 de zile) a compuşilor din soluţiile lor în cloroform. Debyegramele au fost obţinute cu ajutorul unui aparat de difracţie tip TUR-M 60, cu înregistrare pe film, pentru iradierea probelor (s-au pregătit cu liant balsam de Canada), utilizîndu-se următoarele tuburi: pentru compuşii cu nichel, radiaţie $CuK\alpha$, filtrată cu nichel, cu lungimea de undă de 1,54177 Å, iar pentru compuşii cu cobalt, radiaţie $CoK\alpha$, filtrată cu fier, cu lungimea de undă de 1,79021 Å. Probele au fost expuse timp de 6—12 ore la temperatura camerei, într-o cameră Debye-Scherer cu diametrul de 114,6 mm. Nu s-au făcut corecţiile pentru absorbţie, deoarece coeficienţii de absorbţie ai combinaţiilor coordinative şi ai compuşilor clatraţi, pentru radiaţiile folosite arătate mai sus, sînt neînsemnaţi, iar corecţiile s-ar fi aflat sub limita erorilor experimentale. Distanţele dintre liniile corespondente din roentgenograme au fost măsurate la un microscop comparator Karl Zeiss Jena (eroarea de citire 0,05 mm).

2. Determinări de densitate

Densitatea compuşilor a fost determinată picnometric, prin imersare în *n*-heptan, în scopul stabilirii gradului de compactitate a reţelelor compuşilor clatraţi şi combinaţiilor coordinative suport (gradul de umplere al celulei elementare).

3. Determinări spectrofotometrice

În scopul stabilirii modului de legare al ligandului tiocian la atomul metalic, compuşii au fost studiaţi spectrofotometric în infraroşu. Probele au fost analizate în stare solidă, sub formă de pastile cu bromură de potasiu (acestea au fost obţinute prin presarea amestecului 0,001 g compus + 0,3 g KBr la o presiune de 130 kgf/cm^2). Pentru obţinerea spectrelor de absorbţie în infraroşu s-a folosit un spectrofotometru Karl Zeiss Jena UR 10, cu scară liniară în număr de undă.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

1. Caracteristicile de reţea ale clatraţilor de tipul M $(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. *p*-xilen şi ale combinaţiilor coordinative suport

Studiile roentgenografice efectuate anterior [4, 5], în scopul stabilirii caracteristicilor de reţea pentru compuşii clatraţi de acest tip, au pus în evidenţă o serie întreagă de dificultăţi legate de slaba capacitate de împrăştiere a cristalelor acestor compuşi, ceea ce a dus la obţinerea unui număr redus de linii în Debyegrame şi, deci, la imposibilitatea indexării lor. În scopul înlăturării acestui inconvenient, au fost efectuate expuneri repetate şi cu perioadă de expunere diferită (6—12 ore); în acest fel, s-a reuşit obţinerea, pentru fiecare compus în parte, a unui număr suficient de linii pentru stabilirea sistemului cristalin, a grupului spaţial şi pentru calcularea dimensiunilor celulei elementare cu o precizie satisfăcătoare.

Din datele difractometrice ale combinaţiilor coordinative suport şi ale compuşilor de tip clatrat [6, 7], s-au calculat dimensiunile celulei elementare pentru fiecare compus şi, cu ajutorul valorilor densităţilor determinate picnometric, s-a calculat gradul de umplere al celulei elementare a fiecărui compus, cu formula:

$$n = \frac{\rho \cdot V}{m}$$

în care:

n este gradul de umplere (număr de molecule de compus în celula elementară);
ρ — densitatea măsurată picnometric, g/cm³,
m — masa moleculară, g;
V — volumul celulei elementare, cm³.

Caracteristicile de reţea ale combinaţiilor coordinative suport şi ale compuşilor clatraţi sînt prezentate în tabela 1.

Analiza datelor prezentate în tabela 1 arată că:

— reţeaua combinaţiilor suport cu cifră superioară de coordinare $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$ este asemănătoare cu reţeaua clatraţilor lor cu hidrocarbură aromatică $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4 \cdot p$-xilen, atît în ceea ce priveşte sistemul de cristalizare şi dimensiunile celulei elementare, cît şi în privinţa gradului de umplere (compactitate) al acesteia;

— închiderea în reţea a moleculelor de hidrocarbură aromatică produce o oarecare alungire a celulei elementare de-a lungul axei „c", însoţită de o oarecare contracţie de-a lungul axelor „a", fenomen asemănător celor puse în evidenţă de P o w e l l şi colaboratorii săi pentru compuşii clatraţi ai β-hidrochinonei [8] sau ai monoaminocianurii de nichel [9]; valoarea acestei alungiri (aproximativ 5%) este ceva mai mică decît cea observată în cazul clatraţilor β-hidrochinonei (pînă la 14%) sau monoaminocianurii de nichel (pînă la 16%);

— reţeaua combinaţiilor suport tetracoordinate $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_2$ este diferită, atît în ceea ce priveşte sistemul de cristalizare, cît şi în privinţa dimensiunilor celulei elementare, ceea ce pune în evidenţă existenţa unor deosebiri structurale între aceste combinaţii şi cele hexacoordinate;

— reţeaua combinaţiilor tetracoordinate, cu 18 molecule de compus în celula elementară, este mult mai compactă decît reţeaua combinaţiilor hexacoordinate, cu 8 molecule de compus în celula elementară, ceea ce ilustrează efectul produs de intrarea în reţeaua combinaţiilor tetracoordinate a încă două molecule de ligand 4-metilpiridină; aceasta are şi un efect de rearanjare a reţelei, ilustrat de schimbarea sistemului de cristalizare din ortorombic în tetragonal.

2. Caracterul ambidentat al ligandului tiocian în clatraţii de tipul M $(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. Ar şi în combinaţia hexacoordinată suport

Modul de legare al liganzilor ambidentaţi, de tipul cianat şi tiocianat, cu metalele de tranziţie, constituie o problemă importantă în chimia anorganică teoretică modernă; studii recente au pus în evidenţă faptul că natura legăturii este influenţată de tipul metalului [10—12], de influenţele sterice şi electronice ale celorlalţi liganzi coordinaţi [13—16] şi chiar de natura solventului [17].

În scopul stabilirii modului de legare al liganzilor tiocian în clatraţii de tipul $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4 \cdot Ar$ şi în combinaţiile coordinative suport, compuşii au

Tabela 1

GRADUL DE COMPACTITATE AL REŢELELOR DE CLATRAŢI ŞI DE COMBINAŢII COORDINATIVE SUPORT

Compusul	Sistemul de cristalizare şi grupul spaţial	Volumul celulei elementare, Å³	Densitate, g/cm³	Gradul de umplere al celulei elementare (nr. molecule compus/celula elementară)
$Ni(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_2$	Ortorombic I 222	7820	1,47	18
$Ni(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$	Tetragonal I_4 1/a	6900	1,17	8
$Ni(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4 \cdot p$-xilen	Tetragonal I_4 1/a	6320	1,21	8
$Co(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_2$	Ortorombic I 222	7820	1,54	18
$Co(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$	Tetragonal I_4 1/a	6900	1,19	8
$Co(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4 \cdot p$-xilen	Tetragonal I_4 1/a	6310	1,22	8

fost studiaţi spectrofotometric în infraroşu şi spectrele de absorbţie obţinute sînt prezentate în figurile 1—3 şi 4—6, pentru compuşii de nichel şi, respectiv, de cobalt.

În spectrele de absorbţie din figurile 1—6, toate benzile de absorbţie sînt uşor de atribuit în raport cu γ-picolina [18] şi în raport cu deplasarea lor la formarea complecşilor [19]. Pentru grupul tiocian, în domeniul de lungimi de undă studiat, sînt caracteristice următoarele benzi: o bandă de absorbţie în domeniul aproximativ 2100 cm^{-1}, atribuită vibraţiei de întindere $\delta_{C\equiv N}$ din grupul tiocian [20] şi două benzi, în domeniile de aproximativ 800 şi, respectiv, 700 cm^{-1}, care sînt caracteristice modului diferit de legare al ligandului tiocian la atomul metalic [11] şi ale căror limite au fost stabilite [10], după cum urmează:

M-SCN $\quad 690\ cm^{-1} < \nu_1 < 720\ cm^{-1}$

M-NCS $\quad 780\ cm^{-1} < \nu_1 < 820\ cm^{-1}$

Poziţia acestor benzi în spectrele de absorbţie ale compuşilor studiaţi este prezentată în tabela 2.

După cum rezultă din examinarea spectrelor de absorbţie ale compuşilor de tipul $M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4$ (fig. 2 şi 5) şi de tipul $M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4 \cdot p$-xilen (fig. 3 şi 6), banda de absorbţie de la aproximativ 2 100 cm^{-1} apare scindată în două componente, fapt care indică prezenţa în reţea a unor legături în punte, asemănătoare celor stabilite în $Ag(SCN)_2$ [21], în care grupul tiocian funcţionează ca un ligand ambidentat. Această concluzie este confirmată şi de existenţa în spectrele acestor compuşi a unor benzi de absorbţie, atît în domeniul de aproximativ 800 cm^{-1} (caracteristice legării M-NCS), cît şi în domeniul de aproximativ 700 cm^{-1} (caracteristice legării M-SCN).

După cum se vede din examinarea spectrelor de vibraţie din figurile 1 şi 4 şi a datelor prezentate în tabela 2, în spectrele combinaţiilor tetracoordinate $M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_2$ nu se observă existenţa unor benzi de absorbţie în domeniul de aproximativ 700 cm^{-1}, ceea ce indică astfel că, în compuşii de acest tip, legarea grupului tiocian la atomul metalic se face exclusiv prin intermediul atomului de azot.

Caracterul diferit al ligandului tiocian, unidentat în compuşii de tipul $M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_2$ şi ambidentat în compuşii de tipul $M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4$ şi de tipul $M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4 \cdot Ar$, confirmă concluziile structurale stabilite în urma studiului difractometric al compuşilor de acest tip.

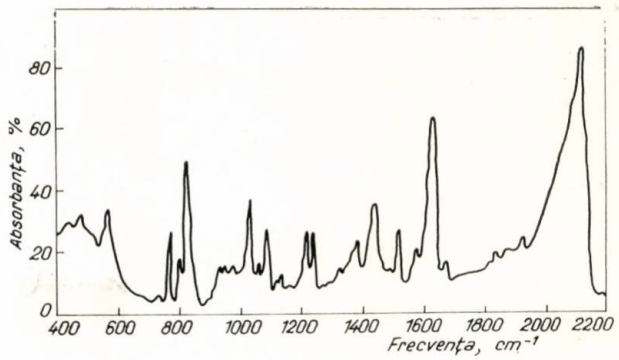


Fig. 1. Spectrul de absorbţie în infraroşu al compusului $Ni(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_2$.

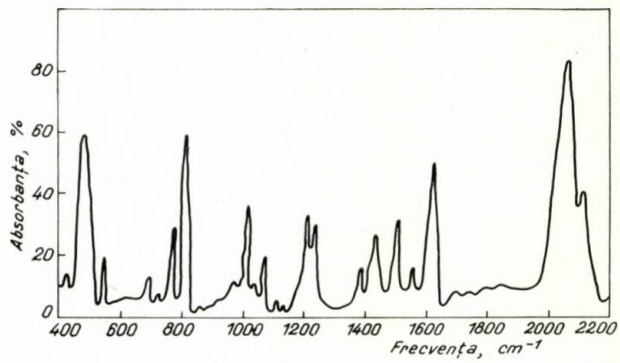


Fig. 2. Spectrul de absorbţie în infraroşu al compusului $Ni(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4$.

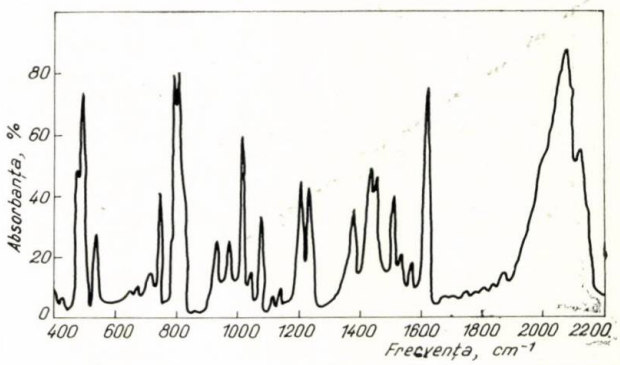


Fig. 3. Spectrul de absorbţie în infraroşu al compusului $Ni(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4$. p-xilen.

Tabela 2

BENZI CARACTERISTICE LIGANDULUI TIOCIAN ÎN SPECTRELE DE ABSORBŢIE ÎN INFRAROŞU ALE CLATRAŢILOR ŞI ALE COMBINAŢIILOR COORDINATIVE SUPORT

Compusul	Poziţia (cm^{-1}) şi aspectul benzii		
$Ni(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_2$	2120	810	—
$Ni(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4$	2080 scindată	810	710
$Ni(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4 \cdot p$-xilen	2080 scindată	810	710
$Co(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_2$	2100	810	—
$Co(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4$	2070 scindată	810	695
$Co(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4 \cdot p$-xilen	2065 scindată	810	690

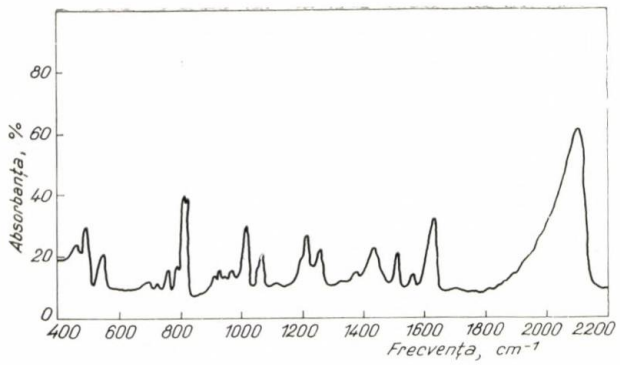


Fig. 4. Spectrul de absorbție în infraroșu al compusului Co $(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_2$.

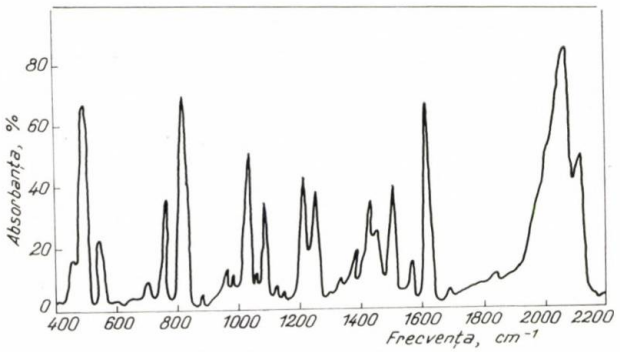


Fig. 5. Spectrul de absorbție în infraroșu al compusului Co $(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$.

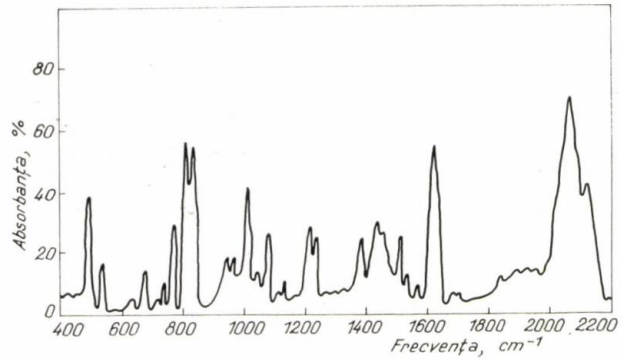


Fig. 6. Spectrul de absorbție în infraroșu al compusului Co $(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. *p*-xilen.

3. Modelul structural al clatraților de tipul $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4 \cdot Ar$ și al combinațiilor coordinative suport

Datele difractometrice și datele spectrofotometrice prezentate sînt în conformitate cu modelul structural calitativ al clatraților de tipul $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4 \cdot Ar$ și al combinațiilor coordinative suport, propuse în urma studiului echilibrelor de disociere ale clatraților printr-o metodă manometrică [2], verificate și prin studii termoanalitice [1].

În conformitate cu acest model structural, combinația suport hexacoordinată $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$, formată prin închiderea a două molecule de ligand 4-metilpiridină în rețeaua combinației suport tetracoordinate $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_2$, este un compus de tip clatrat, a cărui formulă se poate scrie mai corect $[M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_2]_x\ [2(4\text{-}MePy)]_y$, în care $x \geqslant y$. Acest compus are două tipuri de cavități (celule de închidere): celule de tipul 1, în care sînt închise molecule de ligand 4-metilpiridină și celule de tipul 2, goale. Tetracoordinarea rețelei suport $[M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_2]_x$ este numai aparentă, deoarece atomii de metal sînt în realitate hexacoordinați, ca urmare a stabilirii unor legături în punte M-SCN-M între atomii vecini în rețea.

Această concluzie referitoare la natura clatratică a combinației coordinative cu număr superior de coordinație permite să enunțăm o nouă ipoteză referitoare la natura clatratică a numeroase combinații coordinative cu cifră superioară de coordinație, ipoteză care, pe de o parte, ar permite explicarea unor particularități în comportarea acestor compuși și, pe de altă parte, ar putea sta la baza caracterizării de noi clase de compuși de tip clatrat, cu aplicații practice în procese tehnologice de separare.

Închiderea moleculelor de ligand 4-metilpiridină în rețeaua combinației tetracoordinate are ca efect rearanjarea acesteia (ilustrată și prin schimbarea sistemului de cristalizare din ortorombic în tetragonal). Noua rețea are și o serie de cavități neocupate, în care pot fi închise, în anumite condiții, molecule de hidrocarbură aromatică cu caracteristici geometrice corespunzătoare. Compușii astfel formați sînt clatrați dubli, a căror formulă poate fi scrisă $[M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_2]_x\ [2(4\text{-}MePy)]_y\ [Ar]_z$, în care $x \geqslant y \geqslant z$.

Acest model structural al clatraților de tipul $M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_4 \cdot Ar$ și al combinațiilor coordinative suport cu 2 și 4 molecule de ligand 4-metilpiridină explică particularitățile comportării acestora în echilibrele de disociere și diferențele structurale (sistem cristalin, parametri de rețea, grad de compactitate) observate între combinațiile coordinative $M(SCN)_2\ (4\text{-}MePy)_n$ cu $n = 2$ și 4, caracterul ambidentat al ligandului tiocian în combinațiile cu cifră superioară de coordinare fiind o explicație satisfăcătoare pentru modul în care are loc formarea și disocierea clatraților și combinațiilor coordinative suport de acest tip.

Bibliografie

1. Solacolu, I., Solacolu, C. și Giurcanu, C. Rev. Chimie, București **24**, nr. 5, 1973, p. 327.
2. Rushdy, M., Săndulescu, D., Popescu, M. și Vântu, V., Rev. Roum. Chim. Acad. R.P.R., **7**, 1962, p. 1 227.
3. Rushdy, M. Teză de dizertație, Inst. Petrol, Gaze și Geologie, București, 1964.
4. Gawalek, G. și Könnecke, H. G. Chem. Techn., **15**, 1963, p. 609.
5. Belitskus, D., Jeffrey, G. A., McMullan, R. K. și Stephenson, N. C. Inorg. Chem., **2**, 1963, p. 873.
6. Solacolu, I., Săndulescu, D., Drăgulescu, C. A 3-a Conf. Rep. de Chimie fizică teoretică și aplicată, București, 1972, p. 83.
7. Solacolu, I. Teză de dizertație, Inst. Politehnic „Traian Vuia", Timișoara, 1973.
8. Palin, D. E. și Powell, H. M. J. Chem. Soc., 1948, p. 815.
9. Powell, H. M. și Rayner, H. J. Nature, **163**, 1949 p. 566.
10. Turco, A. și Pecile, C. Nature, **191**, 1961, p. 66.
11. Lewis, J., Nyholm, R. și Smith, P. J. Chem. Soc., 1961, p. 4 590.
12. Chamberlain, M. și Bailar, J. J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 6 412.
13. Sabatini, A. și Bertini, J. Inorg. Chem., **4**, 1965, p. 1 665.
14. Sabatini, A. și Bertini, J. Inorg. Chem., **5**, 1966, p. 1 025.
15. Burmeister, J. și Basolo, F. Inorg. Chem., **3**, 1964, p. 1 587.
16. Farona, M. și Wojicki, A. Inorg. Chem., **4**, 1965, p. 1 402.
17. Farona, M. și Wojicki, A. Inorg. Chem., **4**, 1965, p. 857.
18. Green, W. Spectrochim. Acta, **19**, 1963, p. 549.
19. Goodgame, M. și Hayward, P. H. J. Chem. Soc., A **1966**, p. 632.
20. Nakamoto, K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds., J. Wiley & Sons, New York-London, 1963.
21. Lysen, R. și Rysselberge, J. van., Spectrochim. Acta, **19**, 1963, p. 237.

St. Ivăşcanu, Ov. Georgescu şi C. Năstase

Cercetări cu privire la acţiunea corosivă a acidului sulfuric rezidual cu conţinut de substanţe organice

Ca urmare a procesului de esterificare a unor hidrocarburi cu acid sulfuric concentrat, rezultă ca produs rezidual acid sulfuric diluat cu un anumit conţinut de substanţe organice. Concentraţia acidului sulfuric este cuprinsă, de regulă, între 20 şi 30%, iar procentul de substanţe organice este de 3—4%.

Efectuînd o serie de observaţii, s-a constatat că acest acid, în amestec cu conţinutul de substanţe organice, este foarte agresiv, iar utilajele prin care se realizează vehicularea, depozitarea sau transportul acestuia se corodează intens.

Comportarea diverselor materiale de construcţie la contactul cu aceste soluţii reziduale acide ridică probleme dificile, teoretice şi practice, deoarece aceste soluţii nu sînt nici foarte oxidante şi nici foarte reducătoare. Prezenţa unor mici cantităţi de substanţe organice dizolvate (oxidante sau reducătoare), chiar urme de substanţe organice etc., fac ca oţelurile inoxidabile să devină pasive sau active [1].

Lucrarea prezentă îşi propune să cerceteze comportarea la coroziune a principalelor tipuri de materiale utilizate în instalaţia industrială, astfel ca în baza cercetărilor efectuate şi a rezultatelor experimentale, să se obţină date certe cu privire la gradul lor de coroziune, respectiv, concluzii privind posibilităţile de folosire ale acestora, ca materiale de construcţie a aparaturii pentru depozitarea, vehicularea şi transportul acidului sulfuric rezidual.

Partea experimentală

Pentru experienţele realizate, atît în instalaţia de laborator, cît şi în cea industrială, au fost utilizate următoarele materiale: oţeluri de tipul OL 37, OLC 45, OLT 35, 15 Mo 3, OLK 3, 7 TNC 180, 8 TMo NC 170, precum şi metale neferoase, cum sînt cuprul şi plumbul.

Gradul de coroziune a fost determinat prin metoda gravimetrică, iar electrochimic, prin metoda intensiostatică cvasistaţionară [2], făcîndu-se aprecieri cu privire la mecanismul coroziunii şi factorul ce-l limitează, folosind curbele de polarizare.

Eşantioanele au fost confecţionate din plăci metalice cu dimensiunile $20 \times 20 \times 5$ sau din ţevi cu ∅ e = = 30 mm şi ∅ i 24 mm, prelucrate cu hîrtie metalografică, degresate în benzen şi decapate în soluţie de HCl 10%. Probele au fost introduse individual în vase sau tuburi prevăzute cu refrigerent ascendent pentru condensarea vaporilor. Asemenea eşantioane au fost fixate în diferite puncte ale instalaţiei, pentru a compara comportarea lor la coroziune atît în condiţiile de laborator, cît şi în condiţiile industriale.

Au fost adoptate următoarele condiţii de experimentare: t = 20, 40 şi 60°C (menţinută la valoarea fixată cu ajutorul termostatului), iar timpul de imersie în soluţia agresivă τ = 7, 14, 21, 28, 35, 42 şi 49 de zile. Pentru a urmări mecanismul coroziunii, prin metoda intensiostatică cvasistaţionară, s-au trasat curbele de polarizare, folosind în acest scop o celulă la care electrodul de lucru a fost confecţionat din materialul metalic cercetat (8TMo NC 170, Cu, Pb) cu suprafaţa de 1 cm² şi introdus într-un manşon de teflon. El a fost polizat mecanic, degresat în benzen şi uscat cu acetonă. Ca electrod de referinţă, s-a utilizat electrodul de calomel saturat, iar contraelectrodul a constat dintr-o sită de platină. Schema instalaţiei electrochimice folosită este prezentată în figura 1.

Determinările electrochimice au fost efectuate folosind aceeaşi soluţie de acid sulfuric rezidual, menţinută la temperatura de 20°C cu ajutorul termostatului.

Înaintea efectuării măsurătorilor de potenţial, electrodul de lucru a fost prepolarizat catodic cu un curent de 4 m A timp de 30 min, în scopul dizolvării filmului de oxid existent în mod natural pe suprafaţa eşantionului.

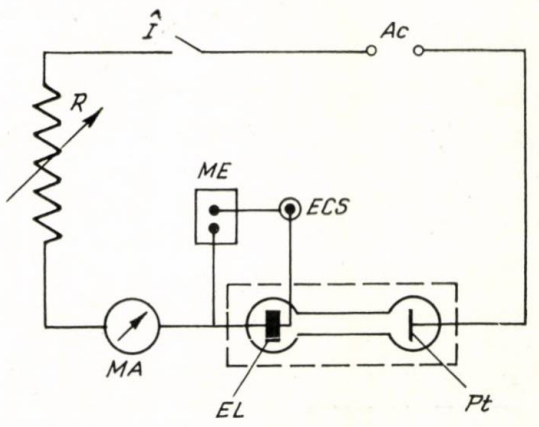


Fig. 1. Schema dispozitivului utilizat pentru trasarea curbelor de polarizare:

AC — acumulator; *I* — întrerupător; *ME* — milivoltmetru electronic; *ECS* — electrod calomel saturat; *EL* — electrod de lucru; *Pt* — electrod de platină; *MA* — miliampermetru.

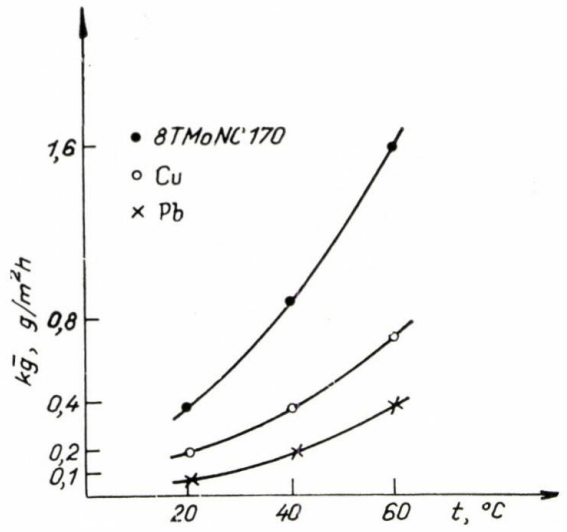


Fig. 2. Variaţia vitezei de coroziune a Pb, Cu şi a oţelului inoxidabil 8TMo NCl70 funcţie de temperatură.

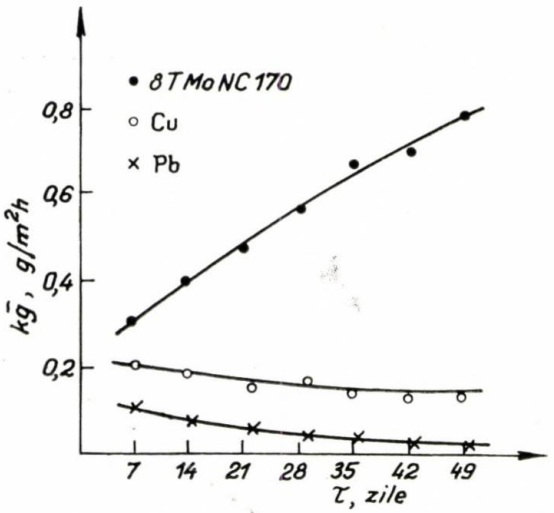


Fig. 3. Variaţia vitezei de coroziune a Pb, Cu şi a oţelului 8 TMoNC 170 funcţie de timpul de expunere.

Rezultate experimentale şi discuţia lor

Vitezele de coroziune determinate experimental prin metoda gravimetrică pentru oţelurile obişnuite sau slab aliate şi exprimate prin indicele de penetraţie după relaţia:

$$P = \frac{K\bar{g}\ 8{,}76}{\gamma_{Me}},\ (mm/an)$$

în care:

$K\bar{g}$ este viteza de coroziune, g/m² h;

γ_{Me} — greutatea specifică a metalului care se corodează, gf/cm³,

sînt prezentate în tabela 1.

Din datele prezentate, rezultă că oţelurile obişnuite sau slab aliate se corodează în soluţiile de H_2SO_4 rezidual (25% cu 3% substanţe organice), cu viteze mari. Aceste oţeluri se încadrează în scara de rezistenţă la coroziune a metalelor în grupele V şi VI, respectiv „puţin stabile" (1—10 mm/an) şi instabile (peste 10 mm/an), prezentînd fenomene de coroziune intercristalină pronunţată.

Tabela 1

VITEZA DE COROZIUNE LA $t = 25°C$, DETERMINATĂ GRAVIMETRIC

Nr. crt.	Materialul	Durata de imersie zile/ore	Conc. în H_2SO_4, %	Conc. în subst. org., %	Indice penetraţie, mm/an	Viteză coroziune, g/m²h
1	OLC 45	10/240	25	6	13,54	12,19
2	OLT 35	10/240	25	6	6,150	5,540
3	OL 37	10/240	25	6	4,316	3,885
4	OLK 3	10/240	25	6	3,310	2,979
5	15Mo3	10/240	25	6	3,215	2,894
6	7TNC180	10/240	25	6	1,67	1,503

Eşantioanele din aceste metale introduse în instalaţia industrială au viteze de coroziune de 5 pînă la 10 ori mai mari, datorită condiţiilor complexe existente: aeraj diferenţial, modificări ale vitezei de curgere a soluţiei, solicitare termică şi mecanică diferită etc., care au ca influenţă accelerarea coroziunii. Spre exemplu, într-un interval de 2 zile, eşantioane din aceste metale s-au corodat în proporţie de 80—85%.

Ca urmare, oţelurile menţionate nu pot fi utilizate ca materiale de construcţie pentru aparatura industrială fără măsuri speciale şi severe de protecţie.

Materialele care prezintă o bună rezistenţă la coroziune în mediul cercetat sînt cuprul, plumbul şi, într-o măsură mai mică, oţelul inox. 8TMo NC170. Vitezele de coroziune ale acestor metale, în funcţie de temperatură şi timpul de imersie, sînt redate în figurile 2 şi 3.

Oţelul inox. 8 TMo NC170 se încadrează, după valoarea indicelui de penetraţie (0,2265 mm/an), în categoria materialelor puţin stabile.

Cuprul, avînd potenţialul standard electropozitiv faţă de hidrogen nu poate dislocui hidrogenul din acizii neoxidaţi. Creşterea vitezei de coroziune a acestui material în timp (fig. 3) ar putea fi explicată prin acţiunea de distrugere manifestată de acidul sulfuric rezidual asupra peliculei protectoare de $CuSO_4$ — $Cu(OH)_2$, formată în timp.

Plumbul, după cum se ştie, face parte din categoria materialelor cu rezistenţă mare la acţiunea soluţiilor de H_2SO_4. Pe suprafaţa sa se formează compuşi insolubili de sulfat şi oxizi de plumb care constituie pelicula protectoare cu bună aderenţă la suprafaţa metalului. După cum rezultă din figura 3, puterea protectoare a peliculei creşte în timp şi este mai puţin influenţată de creşterea temperaturii, în comparaţie cu cuprul.

Eşantioane din oţel 8 TMo NCl70, Cu şi Pb, introduse în diferite puncte ale instalaţiei, au prezentat viteze de coroziune de acelaşi ordin de mărime cu cele determinate în condiţii de laborator, în cazul plumbului; în cazul cuprului, de circa 1,5 ori mai mari, iar în cazul oţelului 8 TMo NCl70, de circa 3 ori mai mari.

Din datele experimentale obţinute, rezultă că metalele cele mai rezistente la acţiunea acidului sulfuric

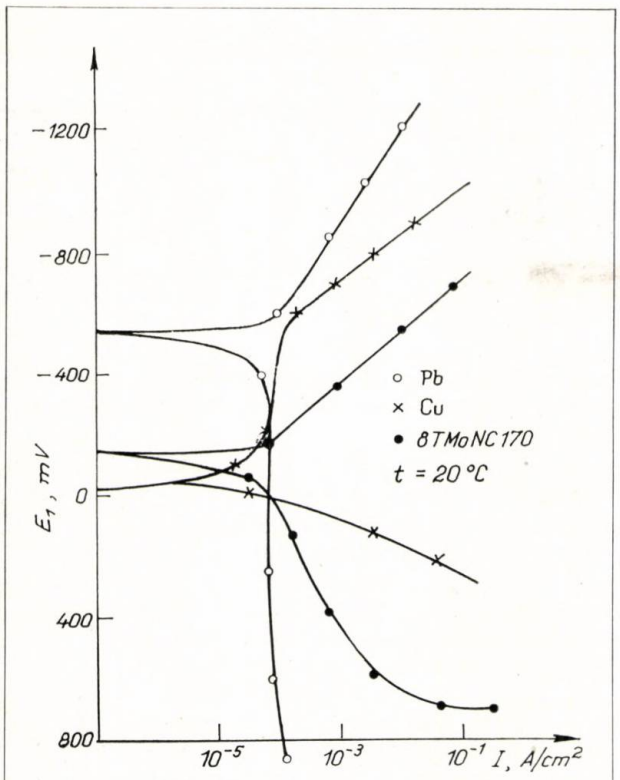


Fig. 4. Curbele de polarizare ale oţelului 8TMo NC170, Cu şi Pb în soluţia acidă reziduală (25% H_2SO_4 şi 3% substanţe organice) la t = 20°C.

rezidual cu conţinut de substanţe organice sînt, în ordine: plumbul, cuprul şi oţelul inox. 8 TMo NC 170.

Indiferent de natura influenţei acestor „impurităţi" organice, aceasta este strîns legată de temperatură şi de *p*H-ul mediului. Dacă acţiunea substanţelor organice este inhibitoare, eficacitatea lor de protecţie va scădea considerabil pe măsura creşterii temperaturii [4]. Pentru a aprecia exact această interdependenţă, sînt necesare cercetări privind fenomenele şi tipurile de absorbţie ale substanţelor organice din soluţia acidă la suprafaţa metalului [5].

În figura 4, se prezintă curbele de polarizare anodică şi catodică ale oţelului 8 TMo NC 170, cuprului şi plumbului, în următoarele condiţii de experimentare: temperatura = 20°C, concentraţia H_2SO_4 rezidual = 25%, conţinutul în substanţe organice = 3%.

Din curbele de polarizare, s-au calculat potenţialele şi curenţii de coroziune ale căror valori se prezintă în tabela 2.

După cum rezultă din figura 4, coroziunea plumbului în soluţia de acid sulfuric rezidual este controlată de reacţia anodică. Curba anodică prezintă o curbă tipică de pasivare.

De asemenea, în cazul oţelului 8 TMo NC170, din alura curbei de polarizare redată în aceeaşi figură,

Tabela 2

VITEZA DE COROZIUNE LA t = 20°C, DETERMINATĂ DIN CURBELE EXPERIMENTALE DE POLARIZARE

Electrodul de lucru	E cor. mV	I cor. A/cm²
8 TMo NC170	—170	$0{,}9 \cdot 10^{-4}$
Cu	— 25	$0{,}79 \cdot 10^{-4}$
Pb	—540	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$

rezultă un proces controlat de reacţia anodică. La un potenţial de 615 mV, are loc o creştere puternică a curentului anodic, fapt care indică, după toate probabilităţile, trecerea ionilor de crom în soluţie. Întrucît valoarea acestui potenţial este mult sub valoarea potenţialului de degajare a oxigenului, se poate presupune că oţelul a trecut din starea pasivă în starea de transpasivare.

În cazul cuprului (fig. 4), alura curbei de polarizare indică un proces de coroziune controlat de reacţia catodică.

În toate cazurile cercetate, temperatura are o influenţă acceleratoare asupra procesului de coroziune (fig. 2). Această influenţă este mai pronunţată în cazul oţelului 8 TMo NC170 şi mult mai mică în cazul cuprului şi plumbului.

Pentru a elimina, pe cît posibil, plumbul şi cuprul, materiale scumpe şi deficitare, s-au efectuat o serie de încercări folosind butilcauciucul şi semiebonita ca materiale de protecţie. După circa 4 luni de experimentare, au apărut fisuri în aceste pelicule, pierzîndu-şi astfel proprietăţile protectoare.

Concluzii

Din cercetările efectuate în condiţii statice de laborator şi în condiţii de exploatare, din instalaţia industrială rezultă:

1. Oţelurile obişnuite şi cele slab aliate au o rezistenţă slabă sau foarte slabă la coroziune. În schimb, oţelul inoxidabil 8 TMo NC 170, prezintă o rezistenţă sporită la coroziune.

2. Dintre materialele neferoase cercetate, plumbul şi cuprul (în lipsa oxigenului) prezintă o rezistenţă anticorosivă satisfăcătoare la acţiunea agresivă a acidului sulfuric rezidual cu conţinut de substanţe organice.

3. Viteza de coroziune a materialelor cercetate creşte cu temperatura.

Bibliografie

1. * * * Oţeluri inoxidabile, oţeluri refractare. Centrul de documentare şi publicaţii tehnice ale industriei metalurgice, 1970, p. 338.
2. Apostolache, S. Revista de coroziune, **1**, nr. 2, 1971, p. 80.
3. Juk, N. P. Corozia i zascita metalov, 1957, p. 20.
4. Akstinat, M. H. Werkstoffe u. Korrosion, **21**, nr. **4**, 1970, p. 273.
5. Drimuş, I. Conferinţă la „Al II-lea Simpozion de coroziune" 2, dec. 1971, Bucureşti.

▲ ▲ ▲

O. Radovici, M. V. Popa, E. Ludoşan şi V. Popescu

Cercetări privind eficienţa inhibitorilor anorganici în sisteme de răcire cu ape industriale

Dintre inhibitorii anorganici menţionaţi în literatura de specialitate pentru sistemele de răcire cu apă, se pot aminti: — azotiţii alcalini, ca inhibitori anodici în sisteme cu pH = 7—9, în concentraţii de 200—500 p.p.m. [1]. Sub pH = 6,5, azotiţii se descompun, provocînd atac localizat, fiind transformaţi în azotaţi fără efect inhibant. Rezultate mai bune se obţin folosind amestecul azotit + benzoat de sodiu [2];

— cromaţii şi bicromaţii reduc considerabil viteza de coroziune a fierului în apă [3]. Eficienţa lor în sistemul Fe—H_2O depinde de concentraţia apei în ioni Cl^-. Se consideră [4] că acţiunea protectoare a acestor inhibitori se datoreşte proprietăţilor lor de oxidare, acţionînd ca inhibitori anodici şi ca accelaratori catodici. Acţiunea lor rezultantă depinde de stabilitatea peliculelor protectoare de oxizi în mediul respectiv. După cum se ştie, soluţiile ce conţin ioni de clor distrug peliculele de oxizi. Deci, reiese că pericolul folosirii inhibitorilor oxidanţi (cromaţi, bicromaţi) creşte o dată cu creşterea concentraţiei în ioni de Cl^-. În astfel de condiţii, atît cromaţii, cît şi bicromaţii vor provoca coroziunea în pitting. De aceea, utilizarea acestor inhibitori trebuie făcută cu multă precauţie, evitîndu-se mediile ce conţin cantităţi mai mari de clor. S-a constatat că inhibarea coroziunii în sisteme de răcire deschise, folosind inhibitor cromat, se produce la 100—300 p.p.m., iar în sisteme închise, la 300—500 p.p.m. cromat [1,5]. În unele cazuri, concentraţii de 500—100 p.p.m. cromat au asigurat combaterea tendinţei de coroziune în pitting în sisteme deschise (pH = 6,5—7,8) [6—8]. Deoarece cromaţii sînt toxici şi conduc la poluarea apelor, s-a căutat înlocuirea acestora cu alte tipuri de inhibitori sau recuperarea şi reintroducerea lor în instalaţii [8].

Adăugarea de săruri de zinc la cromat sau bicromat duce la o protecţie mult mai eficace şi la scăderea concentraţiei lor. De exemplu: 50 p.p.m. bicromat + 2 p.p.m. zinc (adăugat sub formă de sulfat) sînt eficace în domeniul de pH = 5—8 [9].

— Fosfaţii alcalini sînt mai puţin eficace decît azotiţii sau cromaţii. Concentraţiile de 500—1000 p.p.m., necesare pentru sistemele de răcire, fac ca aceşti inhibitori să nu fie economici decît în combinaţie cu cromaţi [10], cu săruri de zinc [10] sau zinc-cromat-fosfat [11].

— Dintre inhibitorii catodici anorganici s-au folosit în sisteme Fe—H_2O: silicaţi, polifosfaţi şi săruri metalice. Eficienţa silicaţilor scade în domeniul 6,5> > pH > 7,5, de aceea trebuie să se facă un control riguros al pH-ului în sistemul respectiv. Studiile s-au efectuat la concentraţii de 20—40 p.p.m. silicat [12]. Întrebuinţarea polifosfaţilor are ca scop atît reducerea depunerii crustei de carbonat de calciu în sistemele de răcire cu apă, cît şi efectul coroziunii. Intervalul de pH optim pentru inhibiţia coroziunii în sisteme de răcire cu apă folosind polifosfaţi este pH = 5—7 [13]. Astfel s-a putut constata că la 40 p.p.m. în raport cu PO_4^{3-} ordinea eficacităţii inhibitorilor de coroziune pe bază de fosfat este: hexametasulfat-tripolisulfat-ortofosfat-pirofosfat. În general, polifosfaţii s-au folosit (la concentraţii mai mici de 50 p.p.m./PO_4) [14] în scopul eliminării utilizării cromaţilor toxici [15]. Mai mult, s-au folosit amestecuri de polifosfaţi şi cromaţi (pH = 6—6,5) pentru a reduce viteza de coroziune în sistemul Fe—H_2O [3, 16], sau un amestec polisulfat + fericianură [14, 17], pentru ape ce conţin ioni S^{2-}, polifosfat + Me^{n+} (sub formă de cloruri sau sulfaţi) la pH = 6—6,5 [14].

— Inhibitorii organici folosiţi în sistemele de răcire cu apă sînt următorii: amine, amide, piridine, acizi carboxilici, esteri etc. Folosiţi ca atare, aceşti inhibitori au o eficacitate redusă, rezultate mai bune fiind obţinute prin asocierea inhibitorilor anorganici. În ultimul timp au început să se folosească — cu destul succes — pentru protecţie o serie de cromaţi organici, care s-au dovedit a fi excelenţi inhibitori în sistemele Fe—H_2O [18]. Inhibitorii organici s-au folosit în combinaţie cu inhibitori anorganici, ca: zinc + fosfat + cromat [15, 19], polifosfaţi [15,16], sau, în lipsa acestora, amine peliculogene [20], compuşi heterociclici + agent de stabilizare [10], esteri ortofosfaţi sau pirofosfaţi [12], săruri ale acidului fenilacetic [21].

Cercetările privind combaterea distrugerii utilajelor din sistemele de răcire, pe lîngă fenomenele de coroziune, au stabilit necesitatea luării în consideraţie a depunerii suspensiilor şi a substanţelor dizolvate, precum şi acţiunea microorganismelor şi a algelor [22, 23], care contribuie atît la coroziunea instalaţiilor, cît şi la depunerea crustelor rău conducătoare de căldură, ceea ce face ca tratarea apei de răcire numai cu inhibitori de coroziune să nu poată asigura buna funcţionare a instalaţiilor. Este necesar, deci, un tratament complex cu inhibitori dispersanţi şi cu biocizi [24].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Datele obţinute în laborator s-au stabilit folosind, în paralel, următoarele metode:

— pierderea în greutate (regim static);

— pierderea în greutate (regim dinamic);

— curbe de polarizare (potenţial-curent);
— observaţii microscopice.

Comportarea inhibitorilor s-a urmărit la temperaturile de: 25, 50 şi 80°C, asupra materialelor: oţel inoxidabil (V 2A şi V 4A), aliaj binar (Fe—Cr_{14} şi oţel carbon (OLC 35).

Studiile referindu-se la o unitate industrială în care apa de răcire este purificată prin dedurizare şi prin demineralizare, s-au folosit în paralel: apă dedurizată şi apă demineralizată.

Inhibitorii utilizaţi, de natură anorganică şi organică, s-au încercat îndeosebi în amestec, urmărindu-se un efect sinergetic.

1. Metode de lucru

Metoda pierderii în greutate s-a folosit pentru o primă selecţionare a inhibitorilor. Prin imersie totală, eşantioanele metalice s-au supus acţiunii apei de răcire netratată cu inhibitori şi tratată cu inhibitori, ceea ce a permis stabilirea eficienţei inhibitorilor luaţi în lucru.

Inhibitorii, care au redus coroziunea metalelor, în regim static, peste 50%, s-au încercat în regim dinamic. Rezultatele obţinute după această etapă au permis o nouă triere a inhibitorilor, eliminîndu-se cei care nu au asigurat reduceri de coroziune de minimum 70%. Eşantioanele metalice au avut dimensiunile de $30 \times 30 \times 3$ mm. Pregătirea lor înainte de imersia în mediul corosiv a constat din şlefuirea pînă la îndepărtarea totală a produşilor de coroziune şi a eventualelor striaţii, degresarea prin fierbere în benzen timp de 5 min., decaparea la 80°C într-un amestec de HNO_3(d = 1,33)%, HF (4%) şi apă, frecarea cu o perie aspră cu apă şi un detergent, pentru îndepărtarea produşilor rezultaţi în procesul de decapare, imersarea în acetonă, pentru uscarea mai rapidă, după care s-au lăsat în exicator pe $CaCl_2$ anhidră timp de 24 ore. După cîntărire, se considerau pregătite pentru determinările propriu-zise. În mediile de lucru, mostrele metalice s-au ţinut timp de 10 zile, după care s-au spălat cu o perie aspră cu apă şi detergent, cu acetonă, s-au menţinut în exicator 24 ore şi s-au recîntărit. Fiind cunoscute suprafeţele mostrelor, timpul de imersare şi pierderea în greutate, s-au putut calcula vitezele de coroziune, care s-au exprimat în $g/m^2 \cdot h$, şi indicii de penetraţie, exprimaţi în mm/an. Folosind ca termen de comparaţie viteza de coroziune a materialelor în apa de răcire ca atare şi vitezele de coroziune a materialelor respective în apa de răcire în care s-au introdus inhibitori, s-au putut stabili eficienţele acestora.

Metoda curbelor de polarizare (potenţial-curent) s-a folosit numai pentru verificarea inhibitorilor selecţionaţi prin metoda descrisă anterior.

Electrozii montaţi într-un dop de teflon, confecţionaţi din aliajele menţionate, au avut o suprafaţă circulară de 1 cm^2. Celula, confecţionată din sticlă, prezentată în figura 1, a fost termostatată în tot cursul determinărilor. Înaintea fiecărei determinări, electrozii au fost polisaţi, degresaţi cu benzen şi spălaţi în acetonă.

Pentru efectuarea polarizării electrozilor, s-a folosit un potenţiostat electronic tip Wenking, valorile

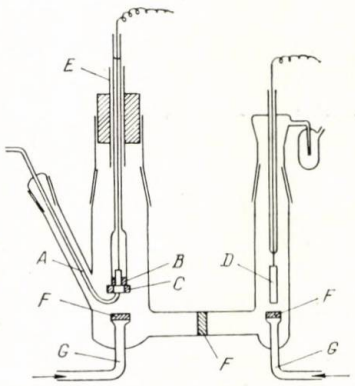


Fig. 1. A — Capilar Haber — Luggin; B — dop de teflon; C — electrod de lucru; D — electrod de Pt; E — tub de sticlă; F — frită; G — tub de gaz.

potenţialelor stabilindu-se faţă de un electrod de calomel. Schema instalaţiei potenţiostatice este prezentată în figura 2.

Observaţii microscopice s-au făcut asupra eşantioanelor metalice, care au fost supuse coroziunii mediilor studiate şi tratate cu inhibitori, folosindu-se microscopul metalografic.

Pe baza acestor studii, s-a stabilit caracterul coroziunii: generalizată, localizată, în pitting.

Caracteristicile mediilor corosive

Aşa cum s-a amintit, s-au efectuat determinări cu ape purificate prin două metode. În tabela 1 sînt prezentate caracteristicile apei brute şi apoi ale apei dedurizate şi ale apei demineralizate.

Apa purificată prin dedurizare este mai bogată în ioni, pH-ul variind, însă, în limite mai strînse (6,20 — 7,40), faţă de apa demineralizată, care rămîne cu un conţinut scăzut de ioni, dar pH-ul variază în limite mult mai mari (4,40 — 9,10). Concentraţia ionului clor rămîne uneori mare în apa dedurizată (170g/l); de asemenea, concentraţia bioxidului de carbon (55 g/l).

Tabela 2 cuprinde concentraţiile în oxigen ale apelor, concentraţii stabilite cu aparatul Beckman (I) şi prin metoda STAS 6536/62 (II).

Caracteristicile materialelor luate în lucru

În tabela 3 sînt prezentate compoziţiile materialelor din care s-au confecţionat probele metalice.

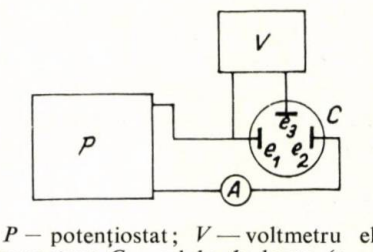


Fig. 2. P — potenţiostat; V — voltmetru electronic; A — ampermetru; C — celula de lucru (e_1 — electrod de lucru; e_2—electrod de Pt; e_3—E.S.C.

Tabela 1

CARACTERISTICILE APELOR DE RĂCIRE

Caracteristici	U/M	Apa brută	Apa dedurizată	Apa demineralizată
*p*H	—	6,20—7,10	6,20—7,40	4,40—9,10
conductibilitate	S	255—926	206—1062	0,82—153
CO_2	mg/l	22,5—180	10,80—55,0	0
SiO_3^{2-}	mg/l	0,60—6,00	0,90—10,0	0,02—0,04
substanțe organice	mg/l	3,80—18,01	2,80—82,16	2,20—6,30
Cl^-	mg/l	103—130	0—170	0
duritate	°G	15,20—28,14	0—4,48	0
duritatea temporară	°G	15,12—17,30	14,0—20,16	0—2,80
alcalinitate p.		0	0	0
alcalinitate t.		5,40—6,20	5,0—7,20	0,07—0,10
CO_3^{2-}	mg/l	329,40—378,0	3,05—4,39	0,59—6,10

Tabela 2

ANALIZA OXIGENULUI DIN APA DE RĂCIRE

Apa de răcire	*t*, °C		Conținut în oxigen, mg/l	
	I	II	I	II
demineralizată	15,0	20,0	5,9	5,6
dedurizată	15,0	20,0	4,4	4,0

Inhibitorii luați în studiu

Tabela 4 cuprinde inhibitorii luați în studiu, formula lor chimică, concentrația în care s-au folosit și amestecurile inhibitorilor cu concentrațiile respective. Numărul curent din această tabelă se va păstra ca un simbol al inhibitorului sau al amestecului în tabelele și graficele următoare. Cu „0" s-au notat apele fără inhibitori.

2. Rezultate și discuții

Valorile obținute pentru viteza de coroziune, indicele de penetrație și eficiența inhibitorilor, față de materialele luate în studiu prin metoda pierderii în greutate, sînt expuse în tabele și grafice.

Astfel, tabelele 5, 6, 7 și 8 cuprind parametrii menționați stabiliți prin metoda pierderii în greutate — regim static. În urma analizei acestor rezultate, s-au selectat 8 inhibitori pentru determinările în regim dinamic, și anume: inhibitorii notați 4, 6, 7, 8, 9, 12, 13 și 14 (vezi compoziția inhibitorilor în tabela 3).

Tabelele 9, 10, 11 și 12 cuprind datele obținute prin metoda pierderii în greutate — regim dinamic.

Datorită capacității sale remarcabile de autopasivare în ape industriale, oțelul V_2A (tabela 9), atît în apa dedurizată, cît și în apa demineralizată, se corodează cu o viteză foarte mică ($6—7 \times 10^{-3}$ mm/an), ce crește o dată cu creșterea temperaturii, astfel că la 80°C, față de 25°C, valoarea sa este de aproximativ 9 ori mai mare. Totuși, chiar la această temperatură se poate considera că materialul este deosebit de rezistent la coroziune. Din această cauză, inhibitorii pasivanți au o eficiență scăzută pentru acest tip de oțel. Astfel, în apă dedurizată la temperatura de 25°C, sărurile de crom adăugate în cantitate de 50 p.p.m./CrO_4 au o eficiență de 32—33%. În concentrație mai mare (300 p.p.m./CrO_4), nu mai reduc coroziunea oțelului V_2A. La temperaturile de 50 și 80°C, eficiența inhibitorilor crește, ajungînd pînă la 62 și 80%.

În apa demineralizată la temperaturile de 25 și 50°C nu au o eficiență remarcabilă, crescînd semnificativ la temperatura de 80°C, mai ales pentru inhibitorii notați cu 6 și 14. O comportare asemănătoare cu oțelul inoxidabil V_2A o are oțelul V_4A (tabela 10). Și în acest caz, amestecurile de inhibitori asigură protecții reduse la temperaturile de 25 și 50°C. Datorită vitezei mici cu care se corodează acest oțel, indicele de penetrație rămîne scăzut (1,4

Tabela 3

COMPOZIȚIA ALIAJELOR DIN CARE SÎNT CONFECȚIONATE UTILAJELE DIN CIRCUITUL APEI DE RĂCIRE

Componenți %	V_2A	V_4A	$Fe-Cr_{14}$	OLC-35
carbon	$\leqslant 0,10$	$\leqslant 0,10$	0,10	0,32—0,39
mangan	$\leqslant 2,0$	$\leqslant 2,0$	0,67	0,50—0,80
siliciu	$\leqslant 1,0$	$\leqslant 1,0$	1,05	0,17—0,37
crom	17—19	16,5—18,5	14,59	0,30
nichel	9—11	10,5—12,5	0,34	—
molibden	—	2,0—2,5	0,12	—
sulf	—	—	—	max. 0,04
fosfor	—	—	—	max. 0,04
aluminiu	—	—	0,6	—
alte elemente	>5C=Ti	>5C=Ti	—	—

Tabela 4

TIPURILE DE INHIBITORI INCERCAȚI

Nr. crt.	Inhibitor	Formula	Concentrația
1	fosfat disodic	$Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$	40 p.p.m./PO_4
2	fosfat disodic + sulfat de zinc	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ + $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	40 p.p.m./PO_4 + 2 p.p.m./Zn
3	$N_DEDA > C_{23}$	—	100 p.p.m.
4	fosfat trisodic + cromat de sodiu + sulfat de zinc	Na_3PO_4 + Na_2CrO_4 + $ZnSO_4\ 7H_2O$	50 p.p.m./PO_4 + 50 p.p.m./CrO_4 + 2 p.p.m./Zn
5	fosfat trisodic + sulfat de zinc	Na_3PO_4 + $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	50 p.p.m./PO_4 + 2 p.p.m./Zn
6	cromat de sodiu + fosfat trisodic	Na_2CrO_4 + Na_3PO_4	50 p.p.m./CrO_4 + 50 p.p.m./PO_4
7	bicromat de sodiu + sulfat de zinc	$Na_2Cr_2O_7$ + $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	50 p.p.m. + 2 p.p.m./Zn
8	bicromat de sodiu + fosfat trisodic + sulfat de zinc	$Na_2Cr_2O_7$ + Na_3PO_4 + $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	200 p.p.m. + 50 p.p.m./PO_4 + 2 p.p.m./Zn
9	hexametafosfat de sodiu	$(NaPO_3)_3$	40 p.p.m./PO_3
10	P-135	—	500 p.p.m.
11	P-137	—	500 p.p.m.
12	cromat de sodiu + sulfat de zinc	Na_2CrO_4 + $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	50 p.p.m./CrO_4 + 2 p.p.m./Zn
13	cromat de sodiu	Na_2CrO_4	300 p.p.m./CrO_4
14	azotit de sodiu + benzoat de sodiu	$NaNO_2$ + C_6H_5COONa	500 p.p.m. + 500 p.p.m.
15	azotit de sodiu	$NaNO_2$	200 p.p.m.
16	$(>C_{23})_2$ EDA	—	100 p.p.m.
17	N_DEDA	—	100 p.p.m.
18	N_{d_2} EDA	—	100 p.p.m.

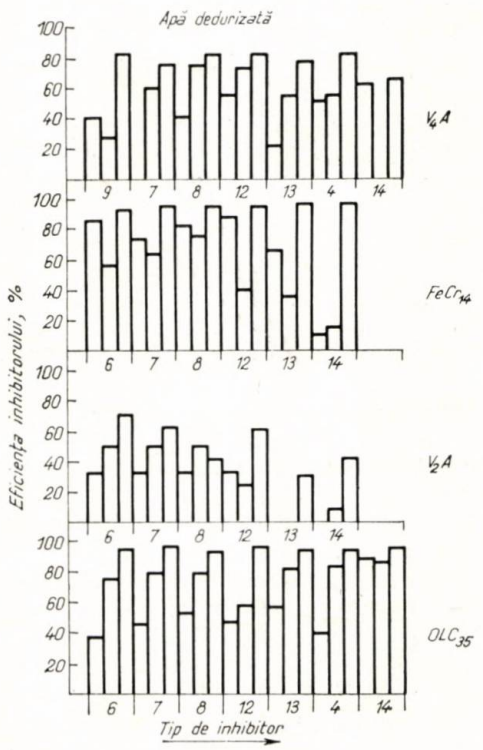


Fig. 3.

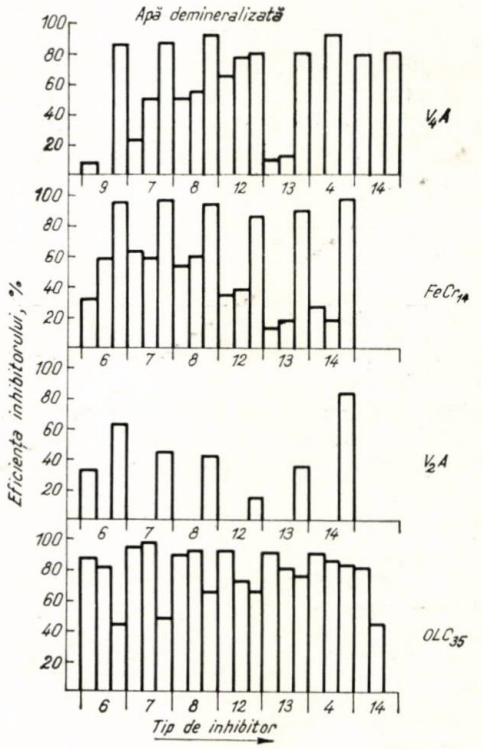


Fig. 4.

pînă la $6{,}8.10^{-3}$ mm/an). La temperatura de 80°C, viteza de coroziune crește într-o oarecare măsură (14, 18—20, 93.10^{-3} g/m².h), și eficiența inhibitorilor devine apreciabilă (59,51—92,94%). În ceea ce privește eficiența diferiților inhibitori sau amestecuri de inhibitori, se constată următoarele: fosfatul trisodic (inhibitorul 9) asigură o protecție mai redusă decît amestecurile de inhibitori în care s-a introdus o sare de crom (inhibitorul 4). Amestecurile în care s-au introdus săruri de crom (cromați

Tabela 5

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI V_2A, EFICIENȚA INHIBITORILOR ADĂUGAȚI ÎN APA DE RĂCIRE (Regim static)

Inhibitorul	Apă dedurizată						Apă demineralizată					
	25°C		50°C		80°C		25°C		50°C		80°C	
	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%
0	0,810 / 0,90	—	0,822 / 0,91	—	1,245 / 1,38	—	0,897 / 0,99	—	0,902 / 1,00	—	1,550 / 1,72	—
1	0,448 / 0,490	44,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,369 / 0,41	54,36	0,419 / 0,46	49,02	0,635 / 0,700	48,99	0,885 / 0,980	13,37	—	—	—	—
3	0,559 / 0,620	30,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,448 / 0,490	44,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0,446 / 0,490	44,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0,298 / 0,33	63,20	0,455 / 0,50	44,64	0,842 / 0,93	32,36	0,380 / 0,42	57,63	0,455 / 0,50	49,55	0,842 / 0,93	45,67
7	0,224 / 0,25	72,32	0,447 / 0,50	45,62	0,893 / 0,99	28,27	0,418 / 0,46	53,40	0,448 / 0,50	50,33	0,897 / 0,99	42,12
8	0,294 / 0,32	63,70	0,454 / 0,50	44,76	0,901 / 1,00	27,63	0,420 / 0,46	53,17	0,451 / 0,50	50,00	0,907 / 1,00	41,48
9	0,378 / 0,42	54,20	0,508 / 0,56	35,08	1,227 / 1,36	17,98	0,398 / 0,44	55,50	1,201 / 1,33	—	2,000 / 2,22	11,50
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	0,406 / 0,45	61,20	0,603 / 0,67	50,80	0,812 / 0,90	26,80	0,398 / 0,44	38,12	0,808 / 0,89	55,50	0,606 / 0,67	0,40
13	0,398 / 0,44	22,00	0,607 / 0,67	50,60	0,808 / 0,89	26,80	0,758 / 0,84	35,98	0,964 / 1,07	15,50	1,212 / 1,34	—
14	0,746 / 0,83	7,72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	0,759 / 0,84	7,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

în 8,12 și 13 și bicromați în 17) au eficiențe mai mari.

Inhibitorul notat cu 14, format din benzoat de sodiu și azotit de sodiu, asigură oțelurilor inox V_2A și V_4A protecții mai mici decît inhibitorii pe bază de cromați și fosfați.

Aliajul binar Fe-Cr_{14} se comportă diferit în apă dedurizată, față de apa demineralizată (tabela 11). Datele indică faptul că acest aliaj prezintă o bună rezistență la agresivitatea apei de răcire. În prezența inhibitorilor la temperatura ambiantă, viteza de coroziune a acestui aliaj, în apa în care s-a adăugat crom, variază între 0,361 și $1{,}62.10^{-2}$ g/m²h, iar la 50°C, între 0,85 și $6{,}15.10^{-2}$ g/m²h, asigurîndu-se astfel o protecție de 83—87% în apa dedurizată și de 60% în apa demineralizată. Eficiența inhibitorilor la temperatura de 80°C este bună, ajungînd pînă la 91—99%.

În concluzie, se poate afirma că oțelurile inoxidabile au o remarcabilă rezistență la coroziune, atît în apă dedurizată, cît și în apă demineralizată, nefiind, deci, necesară tratarea cu inhibitori.

În tabela 12 sînt prezentate rezultatele încercărilor efectuate pe probe din OLC-35. La temperatura de 25°C, în apa dedurizată, inhibitorii de natură anorganică (cromați, fosfați, sare de zinc) reduc indicele de penetrație pînă la $1{,}38—0{,}79.10^{-1}$ mm/an, iar în prezența unui amestec de inhibitor de natură organică și anorganică (benzoat și azotat de sodiu) indicele de penetrație este redus pînă la $0{,}30.10^{-1}$ mm/an. La temperaturile de 50 și 80°C inhibitorii studiați reduc indicii de penetrație, astfel că eficiența inhibitorilor la 50°C este de 70—80%, iar la 80°C, de 94—96%. În apa demineralizată, rezultatele determinărilor indică o variație inversă a eficienței inhibitorilor în raport cu temperatura, fapt care se presupune că se datorează

Tabela 6

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI V$_4$A ȘI EFICIENȚA INHIBITORILOR ADĂUGAȚI ÎN APA DE RĂCIRE (Regim static)

Inhibitorul	Apă dedurizată						Apă demineralizată					
	25°C		50°C		80°C		25°C		50°C		80°C	
	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%
0	1,118 / 1,24	—	1,131 / 1,25	—	1,496 / 1,66	—	1,171 / 1,30	—	1,631 / 1,81	—	2,260 / 2,51	—
1	0,755 / 0,84	32,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,398 / 0,44	64,40	0,932 / 1,03	17,59	1,489 / 1,65	4,68	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,406 / 0,45	63,68	0,556 / 0,61	50,83	0,926 / 1,03	38,10	0,588 / 0,65	49,78	1,112 / 1,23	32,43	1,642 / 1,82	27,34
5	0,803 / 0,89	27,28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0,599 / 0,66	46,42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0,402 / 0,45	64,04	0,608 / 0,67	46,24	1,206 / 1,34	19,37	0,756 / 0,84	35,43	1,218 / 1,35	25,26	1,621 / 1,80	28,27
8	0,398 / 0,44	64,40	0,603 / 0,67	45,80	0,852 / 0,94	43,04	0,600 / 0,66	48,78	0,892 / 0,99	45,30	2,021 / 2,24	10,57
8	0,302 / 0,33	68,50	0,320 / 0,35	72,00	0,476 / 0,53	73,00	0,362 / 0,40	60,50	0,416 / 0,46	74,40	0,816 / 0,90	63,70
9	3,957 / 4,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	3,848 / 4,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	0,341 / 0,38	—	0,722 / 0,80	36,50	2,280 / 2,53	69,10	0,734 / 0,81	37,20	1,545 / 1,71	5,30	4,146 / 4,60	—
13	0,134 / 0,15	—	0,618 / 0,68	45,20	2,080 / 2,31	88,20	0,138 / 0,15	88,10	0,238 / 0,26	85,25	0,680 / 0,75	70,00
14	3,795 / 4,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	3,058 / 3,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	4,125 / 4,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	4,059 / 4,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

corosivității ridicate a acestor ape la temperatura ambiantă și creșterii slabe a vitezei de coroziune cu creșterea temperaturii. Exceptînd inhibitorul 4, care prezintă o eficiență slabă, ceilalți inhibitori reduc în mod semnificativ viteza de coroziune, printre aceștia remarcîndu-se inhibitorii 6,8 și 9, care la 50°C reduc indicele de penetrație la 0,26—0,40.10^{-1} mm/an, iar la 80°C, reduc indicele de penetrație la 0,79—2,62.10^{-1} mm/an.

Privind datele prezentate în tabelele menționate nu în toate cazurile există o concordanță între valorile măsurate și parametrii luați în considerație (temperatură, concentrația inhibitorilor etc.). Acest fenomen se datorește faptului că, fiind necesar un număr mare de determinări, s-au folosit cantități mari de apă de răcire, a cărei compoziție în agenți corosivi (Cl^-, CO_3^{2-}, CO_2, *p*H etc.) variind destul de mult, este normal să apară oarecari abateri în valorile determinate.

Pentru a face o apreciere generală a coroziunii oțelurilor în prezența inhibitorilor studiați, s-au trasat graficele din figurile 3 și 4. În figura 3 se prezintă eficiența inhibitorilor introduși în apa dedurizată, iar în figura 4 se prezintă eficiența inhibitorilor introduși în apa demineralizată.

Din figurile 3 și 4 se apreciază că, atît în cazul apei dedurizate, cît și în cazul apei demineralizate, pentru asigurarea protecției tuturor oțelurilor, sînt de preferat amestecurile de substanțe de natură anorganică, în care componenta principală este o sare de crom (CrO_4^{2-} sau $Cr_2O_7^{2-}$). Amestecul de sare organică cu o sare anorganică, care reduce viteza de coroziune a

Tabela 7

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI OLC_{33} ȘI EFICIENȚA INHIBITORILOR ADĂUGAȚI ÎN APA DE RĂCIRE (Regim static)

Inhibitorul	Apă dedurizată						Apă demineralizată					
	25°C		50°C		80°C		25°C		50°C		80°C	
	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%
0	4,652 / 5,17	—	4,834 / 5,35	—	7,010 / 7,79	—	4,980 / 5,53	—	7,962 / 8,84	—	12,318 / 13,68	—
1	4,209 / 4,67	9,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	4,577 / 5,08	16,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,513 / 0,57	88,97	0,518 / 0,64	87,98	0,947 / 1,05	86,49	0,695 / 0,77	86,04	0,927 / 1,03	88,35	1,351 / 1,50	89,02
5	3,626 / 4,03	22,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0,125 / 0,14	97,31	0,182 / 0,20	96,23	0,312 / 0,34	95,54	0,515 / 0,57	89,65	0,804 / 0,89	89,90	1,240 / 1,37	89,92
7	0,262 / 0,29	94,37	0,477 / 0,53	90,13	1,461 / 1,62	79,15	0,807 / 0,89	83,79	1,269 / 1,41	71,50	1,398 / 1,55	88,64
8	0,548 / 0,61	67,20	0,723 / 0,80	84,70	2,170 / 2,41	87,80	0,727 / 0,80	85,5	0,817 / 0,90	90,0	1,574 / 1,75	87,00
9	1,093 / 1,21	75,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0,900 / 1,00	80,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	0,800 / 0,88	82,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	0,540 / 0,60	67,50	0,699 / 0,77	85,20	2,164 / 2,40	88,40	0,670 / 0,74	86,40	0,847 / 0,94	89,50	1,268 / 1,41	89,50
13	0,362 / 0,40	68,10	0,558 / 0,62	88,00	2,142 / 2,38	90,50	0,489 / 0,54	89,80	0,944 / 1,05	88,20	1,272 / 1,41	89,50
14	0,546 / 0,60	59,50	0,998 / 1,11	78,70	2,810 / 3,10	88,20	—	—	—	—	—	—
15	0,453 / 0,50	58,10	0,742 / 0,82	84,10	2,890 / 3,21	87,40	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

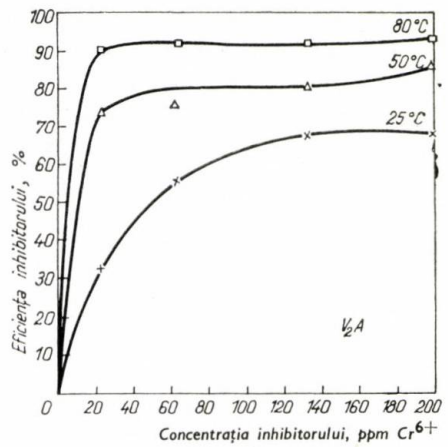


Fig. 5.

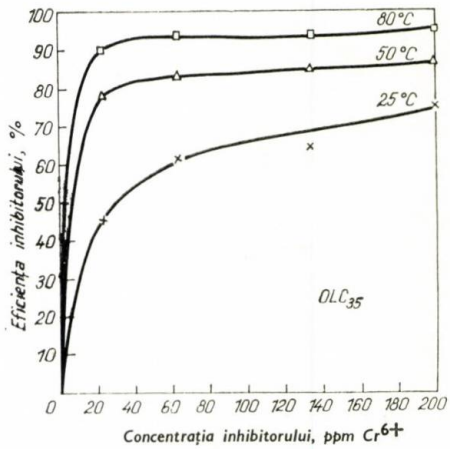


Fig. 6.

Tabela 8

VITEZA DE COROZIUNE A ALIAJULUI BINAR Fe – Cr_{14} ŞI EFICIENŢA INHIBITORILOR ADĂUGAŢI ÎN APA DE RĂCIRE (Regim static)

Inhibitorul	Apă dedurizată						Apă demineralizată					
	25°C		50°C		80°C		25°C		50°C		80°C	
	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%
0	1,258 / 1,39	—	1,351 / 1,50	—	3,592 / 3,99	—	1,424 / 1,58	—	1,753 / 1,95	—	2,180 / 2,42	—
1	0,839 / 0,93	33,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,735 / 0,81	41,57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	1,099 / 1,22	12,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	1,110 / 1,23	11,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0,362 / 0,40	71,22	0,537 / 0,59	60,25	1,621 / 1,80	54,92	0,736 / 0,81	41,29	1,085 / 1,20	38,10	1,621 / 1,80	25,64
7	0,368 / 0,41	70,74	0,507 / 0,56	62,47	1,562 / 1,73	56,51	0,916 / 1,02	35,67	1,302 / 1,44	25,72	1,728 / 1,92	20,73
9	0,380 / 0,42	81,00	0,446 / 0,49	67,00	0,675 / 0,75	69,50	—	—	—	—	—	—
10	0,666 / 0,74	47,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	0,301 / 0,33	75,00	0,447 / 0,49	66,95	0,899 / 0,99	76,20	0,422 / 0,47	71,60	0,453 / 0,50	74,10	0,909 / 1,01	58,50
13	0,303 / 0,33	75,00	0,451 / 0,50	66,60	0,893 / 0,99	76,20	0,415 / 0,46	70,60	0,668 / 0,74	61,90	1,316 / 1,46	40,00
14	0,417 / 0,46	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	0,413 / 0,46	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	0,648 / 0,72	48,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	0,651 / 0,72	48,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	0,799 / 0,88	36,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

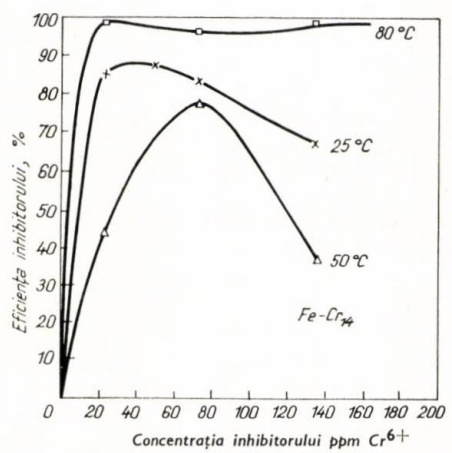


Fig. 7.

oţelului OLC-35 la orice temperatură, nu protejează oţelurile V_2A, V_4A şi $FeCr_{14}$.

În urma acestor constatări, s-a pus problema stabilirii concentraţiei optime a sărurilor de crom, respectiv determinarea concentraţiei minime la care se obţine o eficienţă satisfăcătoare (peste 50%) pentru toate aliajele care intră în construcţia utilajelor din circuitul apei de răcire. Urmărind acest scop, s-au preparat soluţii de Na_2CrO_4 ale căror concentraţii în crom au fost de:

22,50, 67,50,138 şi 200 p.p.m./l.

Rezultatele sînt consemnate în graficele din figurile 5, 6 şi 7.

În figura 5 sînt trasate curbele eficienţei ionului Cr^{6+} asupra coroziunii oţelului V_2A, iar în figura 6 sînt trasate aceleaşi curbe pentru oţelul OLC-35.

Tabela 9

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI V_3A ȘI EFICIENȚA INHIBITORILOR ADĂUGAȚI ÎN APA DE RĂCIRE (În regim dinamic)

Inhibitorul	Apa dedurizată						Apă demineralizată					
	25°C		50°C		80°C		25°C		50°C		80°C	
	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%
0	5,86	—	16,80	—	54,47	—	6,75	—	12,69	—	60,34	—
6	6,51 3,94	32,66	18,67 8,38	50,10	60,50 10,87	80,08	7,50 4,59	31,90	14,10 21,74	0	67,00 21,84	63,80
7	4,38 3,92	32,90	9,31 8,58	48,90	12,00 20,17	62,87	5,10 6,82	0	24,20 16,30	0	24,20 33,13	44,89
8	4,36 3,87	33,90	9,53 8,52	49,30	22,40 32,45	40,42	7,58 11,60	0	18,00 13,98	0	36,80 34,76	42,39
12	4,30 3,90	33,44	9,40 12,60	25,00	36,00 21,84	59,92	12,00 16,93	0	15,30 10,97	0	38,60 49,55	17,88
13	4,33 9,09	0	14,00 23,23	0	24,20 32,48	40,37	20,00 11,59	0	12,11 32,60	0	55,00 37,97	37,08
14	10,10 10,20	0	25,60 15,10	8,90	36,00 40,60	20,00	12,80 14,10	0	36,00 14,20	0	42,10 11,00	80,43
	11,00		17,00		45,10		15,00		15,00		12,00	

Tabela 10

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI V_4A ȘI EFICIENȚA INHIBITORILOR ADĂUGAȚI ÎN APA DE RĂCIRE (În regim dinamic)

Inhibitorul	Apă dedurizată						Apă demineralizată					
	25°C		50°C		80°C		25°C		50°C		80°C	
	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-3}	I%
0	4,04	—	7,39	—	20,93	—	3,74	—	5,78	—	14,18	—
4	4,45 1,99	50,66	8,20 6,79	8,89	23,25 3,74	82,10	4,15 6,13	0	6,20 6,91	0	15,75 1,00	92,94
7	2,21 4,04	0	7,54 2,99	59,51	4,15 5,11	75,58	6,58 2,61	22,40	7,66 2,92	49,4	1,11 1,94	86,31
8	4,45 2,40	40,45	3,32 1,94	74,05	5,65 4,08	80,50	2,90 1,40	58,30	3,23 2,50	53,62	2,15 1,00	92,94
9	2,64 2,02	40,40	2,15 5,39	27,06	4,53 3,39	83,60	1,66 3,09	8,30	2,77 6,82	0	1,11 2,00	85,89
12	2,23 1,84	54,30	5,94 1,94	74,05	3,75 4,16	80,12	3,43 1,20	64,30	7,57 1,72	78,01	2,22 2,91	79,40
13	2,04 3,96	20,20	2,15 3,38	54,29	4,62 4,55	78,26	1,24 2,96	12,27	1,91 5,14	11,00	3,23 3,00	78,80
14	4,40 —	—	3,75 —	—	5,05 —	—	3,28 1,26	62,50	5,71 6,82	0	3,33 4,99	64,80
	—		—		—		1,40		7,57		5,54	

Se constată că, pentru ambele oțeluri, eficiența inhibitorului crește brusc la adăugarea unei cantități de 22,50 p.p.m. Cr^{6+}, ceea ce corespunde la 50 p.p.m. CrO_4^{2-}. La concentrațiile de 67,50 p.p.m./l, reducerea coroziunii crește, saltul fiind mare la temperatura de 25°C (15—20%) și mai mic (2—5%) la temperaturile de 50 și 80°C. În continuare, la concentrațiile de 135,5 și 200 p.p.m./l, creșterile eficienței inhibitorului sînt foarte mici, curbele evoluînd aproximativ paralel cu abscisa.

În cazul aliajului binar Fe—Cr_{14}, la concentrația de 22,5 p.p.m. Cr^{6+} se obține, ca și în celelalte cazuri, un salt al eficienței inhibitorului pînă la 40% (50°C), 85% (25°C) și 99% (80°C), după care, la măriri ulterioare ale concentrației cromului, se obțin valori mai mici ale eficienței. Se consideră că acest aliaj suferă

Tabela 11

VITEZA DE COROZIUNE A ALIAJULUI BINAR Fe – Cr_{14} ŞI EFICIENŢA INHIBITORILOR ADĂUGAŢI ÎN APA DE RĂCIRE (regim dinamic)

Inhibitorul	Apă dedurizat						Apă demineralizat					
	25°C		50°C		80°C		25°C		50°C		80°C	
	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%
0	2,22	—	7,70	—	45,10	—	1,84	—	2,20	—	21,92	—
6	2,46 0,361	83,79	8,44 3,27	57,55	50,11 2,62	94,00	2,04 1,25	32,20	2,44 0,86	60,50	24,30 0,87	96,00
7	0,400 0,57	74,04	3,63 2,59	66,31	2,94 1,76	96,00	1,38 0,64	65,10	0,95 0,88	60,00	0,96 0,441	97,80
8	0,63 0,35	83,96	2,88 1,74	77,41	1,95 1,75	96,00	0,71 0,816	55,70	0,97 0,874	60,90	0,490 0,86	95,60
12	0,39 0,289	87,02	1,93 4,35	43,53	1,94 0,44	99,02	0,900 1,195	35,15	0,970 1,31	40,36	0,95 3,47	84,10
13	0,321 0,719	67,71	4,61 4,82	37,41	0,49 0,44	99,00	1,320 1,62	12,00	1,45 1,93	19,12	3,85 1,96	91,00
14	0,798 2,00	10,19	5,35 6,15	20,22	0,49 0,44	99,10	1,80 1,10	30,00	2,14 1,88	19,14	2,17 0,869	96,00
	2,22		6,83		0,48		1,22		2,07		0,96	

Tabela 12

VITEZA DE COROZIUNE A OŢELULUI OLC_{35} ŞI EFICIENŢA INHIBITORILOR ADĂUGAŢI ÎN APA DE RĂCIRE (În regim dinamic)

Inhibitorul	Apă dedurizată						Apă demineralizată					
	25°C		50°C		80°C		25°C		50°C		80°C	
	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%	V g/m²h / p mm/an 10^{-2}	I%
0	1,910	—	6,65	—	23,42	—	4,100	—	5,58	—	6,26	—
4	2,12 1,153	39,88	7,38 1,20	81,96	26,02 1,07	95,45	4,55 0,74	81,86	6,20 3,01	46,00	6,95 7,30	0
6	1,280 1,250	34,77	1,33 1,77	73,23	1,18 0,99	95,73	0,82 0,41	89,84	3,34 0,86	84,58	8,11 0,717	88,54
7	1,380 0,858	44,73	1,96 1,49	77,44	1,10 0,88	96,24	0,45 0,23	94,22	0,95 0,236	95,75	0,770 3,307	47,18
8	0,950 0,714	62,77	1,65 1,54	76,73	0,96 1,27	94,56	0,25 0,29	92,70	0,260 0,362	93,51	3,670 2,36	62,30
12	0,790 0,850	44,90	1,71 2,55	61,67	1,41 0,907	96,13	0,32 0,27	93,26	0,400 1,86	66,63	2,62 1,74	72,17
13	0,940 0,772	59,74	2,83 1,27	80,85	1,010 1,05	95,50	0,30 0,33	91,70	2,06 1,44	74,11	1,93 1,08	82,67
14	0,860 0,273	85,76	1,41 1,00	85,00	1,16 0,99	95,70	0,36 0,37	90,79	1,60 1,49	73,30	1,20 1,04	83,00
	0,300		1,11		1,10		0,41		1,65		1,15	

o saturaţie a peliculei de inhibitori în jurul concentraţiei de 22,50 p.p.m. Cr^{6+} şi adaosurile ulterioare înrăutăţesc calităţile ei protectoare, asistîndu-se astfel la un declin al curbei eficienţei inhibitorului respectiv (fig. 7).

Mai puţin evident în graficele din figurile 3 şi 4, dar evident în curbele din figurile 5, 6 şi 7, apare, pentru toate aliajele cercetate, faptul că concentraţia optimă în crom a amestecului de inhibitori se situează în jurul a 22,50 p.p.m. Cr. Cantităţile mai mari de crom adăugate în apa de răcire nu justifică uşoara creştere a eficienţei inhibării faţă de costul inhibitorului şi de pericolul măririi poluării apelor reziduale.

Prin metoda potenţiostatică s-au trasat curbele de polarizare potenţiostatice pentru sistemele:

— V_2A/apă dedurizată (fig. 8); V_2A/apă demineralizată;

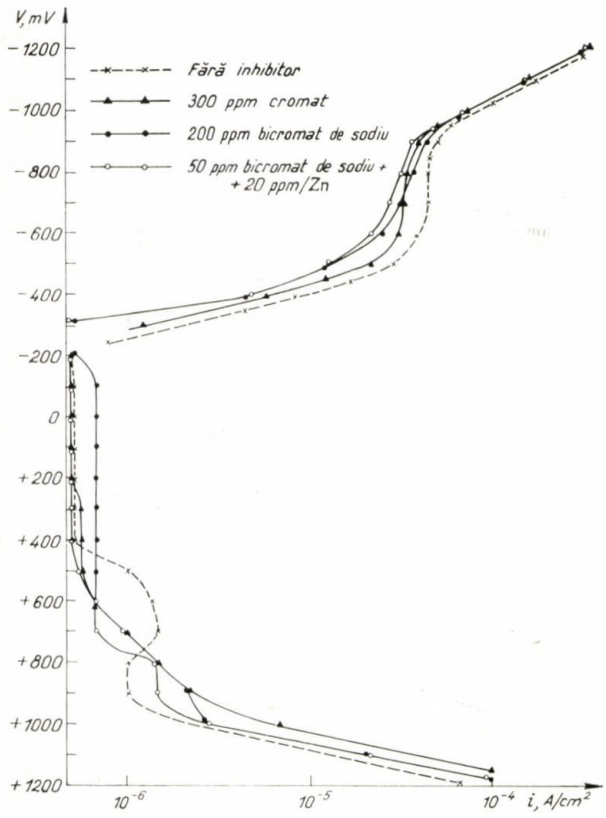


Fig. 8.

— Fe—Cr_{14}/apă dedurizată; $FeCr_{14}$/apă demineralizată;

— OL_{37} și OLC_{35}/apă dedurizată;

— OL_{37}/apă demineralizată (fig. 9) și la fiecare sistem cu adaos de cromat și bicromat, în scopul urmăririi influenței acestora asupra pasivării metalelor.

Se observă că oțelul inoxidabil (figura 8) prezintă un domeniu de pasivare anodică, în lipsa și în prezența inhibitorilor. Densitatea curentului de pasivare este de 0,5—0,7 $\mu A/cm^2$.

Oțelurile carbon se comportă diferit. La sistemul OL_{37}/apă demineralizată, în lipsa inhibitorilor, apare un domeniu redus de pasivare (fig. 9), iar introducerea inhibitorilor determină un domeniu de pasivare la o densitate de curent de pasivare de aproximativ 1 $\mu A/cm^2$.

Alături de datele expuse în graficele și tabelele prezentate, s-au urmărit la microscop mostrele metalice supuse atacului apelor netratate și tratate cu inhibitorii luați în lucru timp de 500 de ore, constatîndu-se următoarele:

— la oțelurile V_2A, V_4A și Fe—Cr_{14}, nu se observă o coroziune apreciabilă nici în apă tratată, nici în apă netratată cu inhibitori.

— oțelul OLC_{35} este corodat neuniform în apele netratate, apărînd la microscop zone atacate în profunzime și zone atacate superficial. În prezența amestecului de inhibitori format din săruri de crom și zinc (7,8 și 12), este puțin corodat și perfect uniform. În prezența sărurilor de crom, fără zinc, apar coroziuni localizate în unele zone, care alternează cu zone foarte slab corodate.

Determinările efectuate prin pierderi în greutate, cu săruri de crom și adaos de zinc (fig. 4 și 5) și fără adaos de zinc (fig. 6, 7 și 8), indică aproximativ aceleași pierderi în greutate ale mostrelor metalice. Observațiile microscopice indică faptul că sînt preferate rețetele care includ săruri de zinc, care asigură fenomenelor de coroziune care mai au loc pe suprafețele metalice, chiar în prezența inhibitorilor, o distribuție uniformă.

Trebuie menționat faptul pozitiv că în prezența sărurilor de crom, în urma încercărilor de laborator, nu apare pitting și, de asemenea, că indicii de penetrație, calculați și prezentați în tabele pot fi considerați valabili pentru întreaga suprafață metalică care vine în contact cu apa de răcire.

CONCLUZII

Rezultatele încercărilor efectuate în laborator, privind coroziunea provocată de apa de răcire dedurizată sau demineralizată și metodele de combatere prezentate, conduc la următoarele concluzii principale:

a. Oțelurile aliate, care sînt folosite la construcția schimbătoarelor de căldură, prezintă o bună stabilitate, atît în apa tratată prin dedurizare, cît și prin demineralizare. Oțelul carbon, în aceleași condiții, prezintă o rezistență mult mai slabă la coroziune.

b. Amestecurile de inhibitori, care au indicat obținerea unor protecții bune (7—90%) ale oțelului carbon și o oarecare protecție a oțelurilor aliate în toate condițiile de mediu și temperatură, sînt următoarele:

— Na_2CrO_4 50 p.p.m. (CrO_4^{2-}) + Na_3PO_4 50 p.p.m.(PO_4^{3-});

— $Na_2Cr_2O_7$ 50 p.p.m. $(Cr_2O_7^{2-})$ + $ZnSO_4$ 2 p.p.m.(Zn);

— Na_2CrO_4 50 p.p.m. (CrO_4^{2-}) + $ZnSO_4$ 2 p.p.m.(Zn).

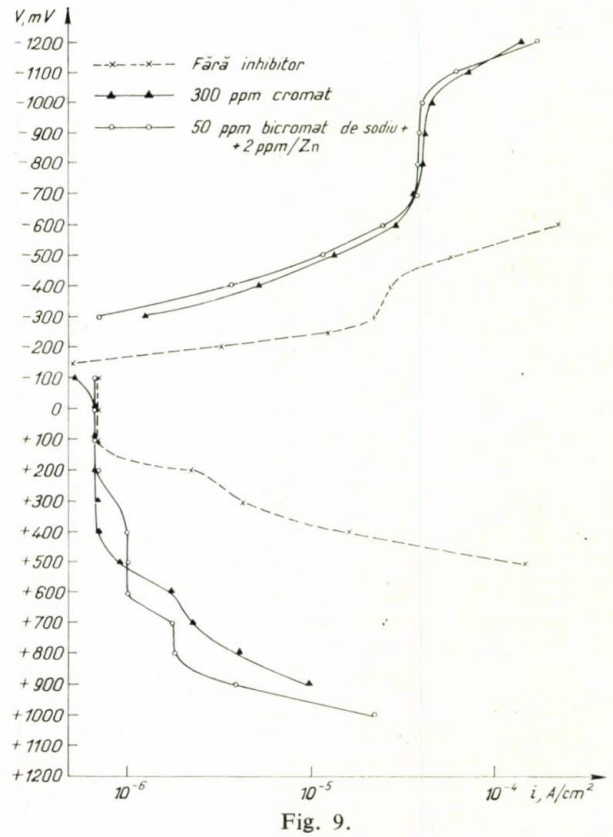


Fig. 9.

c. Inhibitorii recomandaţi trebuie să se introducă în apa de răcire numai după ce instalaţia a fost perfect curăţată. Impurităţile eventuale de pe suprafeţele metalice, în contact cu apa tratată cu inhibitori, împiedică formarea peliculei protectoare de inhibitori.

d. Se atrage atenţia asupra faptului că folosirea inhibitorilor de coroziune în apa de răcire poate asigura o ameliorare considerabilă a efectelor de coroziune, numai dacă apa respectivă este tratată cu biocizi, care înlătură coroziunea provocată de microorganisme şi alge şi, de asemenea, tratată cu dispersanţi, pentru evitarea formării crustelor care duc la apariţia fenomenelor de coroziune localizată. Numai un tratament complex al apelor de răcire, tratament aplicat continuu şi sever controlat, va aduce la micşorarea şi chiar la eliminarea coroziunii în circuitul de răcire.

Bibliografie

1. Cone, C. S., Materials Protection **9**, n . 7, 1970, p. 32.
2. Venzel, J. şi Wranglein, G., Corrosion Sci. nr. 7, 1967, p. 461.
3. Putilova, I. N., Balezin, S. A., Barannik, V. P. Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, N.Y., 1960.
4. Pourbaix, M. şi Rysselberghe, P., Corrosion **6**, 1950 p. 313.
5. Fischer, A. C. şi Jeter, J. R., Materials Protection **3**, nr. 5, 1964, p. 10.
6. Puckorius, P. R. şi Ryzner, W. J., Corrosion **16**. 196 p. 473 t.
7. Fisher, A. O., Corrosion **19**, 1963, p. 91t.
8. Kelly, B. J., Materials Protection, **8**, nr. 3, 1969, p. 23.
9. Hatch, G. B., Materials Protection **4**, nr. 7, 1965, p. 52.
10. Hwa, C. M., Materials Protection **9**, nr. 7, 1970, p. 29.
11. Brown, G. W. şi Probst, L. F., Materials Protection **2**, nr. 4, 1963, p. 41.
12. Carter, D. A. şi Nathan, C. C., Materials Protection **8**, nr. 9, 1969, p. 61.
13. Hatch, G. B., Materials Protection **8**, nr. 11, 1969, p. 31.
14. Bregman, J. J. şi Newman, T. R., Corrosion **15**, 1959, p. 97t.
15. Fisher, A. O., Materials Protection **3**, nr. 10, 1964, p. 8.
16. Kerst, H., Materials Protection **1**, nr. 10, 1962, p. 10.
17. Brooke, J. M. şi Witt, B. G., Corrosion **17**, 1961, p. 22.
18. Shields, H., Sorg, L. V. şi Stutz, R. L., Corrosion **15**, 1959, p. 233 t.
19. Beecher, J. şi Savinelli, E. A., Materials Protection **3**, nr. 2, p. 15.
20. Lane, R. W. şi Heff, C. H., Materials Protection **8**, nr. 2, 1969, p. 27.
21. Levy, M., Corrosion et Anticorrosion **7**, 1959, p. 76.
22. Germain, L., Le traitement des eaux, Dunod, Paris (1969).
23. Constantinescu, Ş., Coroziunea microbiologică şi combaterea ei. Ed. Th. Bucureşti, 1972.
24. Uhlig, H. H., Corrosion et protection, Dunod, Paris, 1970, p. 108.

▲ ▲ ▲

BREVETE

BREVET nr. 52 933

Dosar nr. 61 182
Înregistrat la: 3.X.1969
Data publicării: 18.XI.1971
Inventatori: Ing. **Carmen Georgescu**, Ing. **Petre Bunea**, dr. ing. **Teodor Crişan**
C.I.B.: C 23 f, 11/08
C.I.: 43 d; 11/808
C.Z.U.: 62 794
Titular: Grupul Industrial petrochimic-Borzeşti Oraşul Gh. Gheorghiu-Dej

AMESTEC INHIBITOR PENTRU COROZIUNEA PRODUSĂ DE APA DE RĂCIRE ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTUIA

Invenţia de faţă se referă la un amestec inhibitor pentru coroziunea şi acumulările de depuneri pe suprafeţele de transfer termic în sistemele industriale de răcire cu apă, precum şi la un procedeu de obţinere a acestuia.

Amestecul inhibitor, conform prezentei invenţii, în scopul controlării ambelor reacţii de electrod ce se produc la contactul suprafeţelor metalice cu apa de răcire, este alcătuit din lignosulfonaţi de sodiu sau amoniu legaţi de hidraţi de carbon şi de tanide şi zinc sub formă de acetat sau sulfat.

Procedeul de obţinere a amestecului inhibitor constă în separarea lignosulfonaţilor legaţi de hidraţii de carbon şi de tanide din leşiile sulfitice, sau a sărurilor bazice ale acetaţilor metalelor grele, la temperatură şi presiune normală, urmată de amestecarea cu acetat de zinc sau cu sulfat de zinc.

Amestecul inhibitor, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— asigură o protecţie bună contra coroziunii fierului şi aliajelor sale, datorită acţiunii sinergetice a celor doi componenţi blocîndu-se ambele reacţii de electrod;

— acţiunea de inhibare nu este limitată de compoziţia apei de răcire în ce priveşte conţinutul de calciu, oxigen, cloruri, sulfaţi, bioxid de carbon, clor rezidual, contaminări cu substanţe oxidante sau reducătoare;

— poate fi folosit într-un interval larg de *p*H (6,8 . . .8,2);

— datorită proprietăţilor dispersante, împiedică depunerile de natură calcaroasă şi a produşilor de coroziune pe suprafeţele metalice, depuneri care obturează trecerea apei prin ţevi, înrăutăţesc transferul termic şi favorizează apariţia coroziunii locale;

— nu este toxic, se manevrează cu uşurinţă şi nu provoacă poluarea apelor reziduale.

BREVET nr. 52 871

Dosar: 57 823
Înregistrat la: 27.IX.1968
Data publicării: 25.XI.1971
Inventatori: Ing. **Ion Dobrescu**, Ing. **Ştefan Pîrvulescu**, Ing. **Victor Popescu-Pietriş**
C.I.B. C_{23} f, 15/00
CL: 48 d, 15/00
C.Z.U.: 620/93
Titular: Întreprinderea industrială de stat „ANTICOROZIV-" BUCUREŞTI

PROCEDEU DE PROTECŢIE ANTICOROSIVA A REACTOARELOR INSTALAŢIEI DE FABRICARE A ACIDULUI FOSFORIC

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de protecţie anticorosivă a reactoarelor instalaţiei de fabricaţie a acidului fosforic, cu ajutorul unei structuri stratificate.

Procedeul conform invenţiei elimină colmatarea reactorului care se protejează, realizînd în acelaşi timp o structură omogenă cu rezistenţă mecanică şi chimică.

Protecţia reactorului constă în aplicarea unui strat de elastomeri ce se vulcanizează pe reactor peste care se aplică cu ajutorul unei chit special stratul de zidărie de cărămidă de grafit sau electrografit impregnate. Peste zidărie se aplică un strat de masă de şpaclu, care după întărire formează o glazură foarte dură şi lucioasă ce acoperă porii sau fisurile din chit şi rosturi, realizînd în acelaşi timp un strat inaderent la ghipsul rezultat din reacţie.

Iudith Mercea

Marcare izotopică pentru controlul saturării unui curent laminar de hidrogen

Lucrarea reprezintă o aplicație a schimbului izotopic catalizat între hidrogen și vapori de apă, schimb care permite determinarea gradului de saturație a unui curent laminar de hidrogen.

Încărcarea hidrogenului cu vapori de apă se realizează trecînd curentul laminar de hidrogen peste un strat fix de apă deuterată, de compoziție izotopică cunoscută N, menținut la o temperatură constantă. Conținutul de deuteriu al vaporilor n este determinat de factorul de separare elementar α_d corespunzător temperaturii de lucru și se calculează cu ajutorul relației

$$\alpha_d = \frac{N}{(1-N)} \cdot \frac{(1-n)}{n}$$

Se admite astfel că n corespunde echilibrului izotopic cu N, ceea ce este justificat prin faptul că pentru sistemul studiat — hidrogen-vapori de apă — efectul izotopic cinetic la evaporare este neglijabil [1, 2].

Dacă, în continuare, între hidrogen și vaporii antrenați are loc reacția de schimb izotopic catalizat $H_2 + HDO_{vap} \rightleftarrows HD + H_2O_{vap}$, hidrogenul preia din deuteriul aflat inițial numai în vapori, cantitatea corespunzătoare echilibrului izotopic la temperatura reacției de schimb. Determinînd compoziția izotopică a hidrogenului, se obține mărimea prin intermediul căreia se poate calcula gradul de saturație atins.

Într-adevăr, dacă G și V sînt debitele molare ale hidrogenului și vaporilor de apă, n_g și n_{g1} conținutul de deuteriu al hidrogenului, înainte și după reacția de schimb izotopic, iar n și n_1, valorile corespunzătoare pentru vaporii de apă, bilanțul de deuteriu cere ca să fie satisfăcută relația

$$Gn_g + Vn = Gn_{g1} + Vn_1 \qquad (1)$$

Lucrînd cu hidrogen de compoziție izotopică naturală ($n_g \simeq 0$), notînd $G/V = \gamma$ și admițînd că pentru valori γ mari, independent de conținutul de deuteriu al apei este valabilă relația simplă de echilibru $n_1 = \alpha n_{g1}$, ecuația de bilanț se scrie:

$$n = (\gamma + \alpha)\, n_{g1} \qquad (2)$$

Dar γ se poate exprima și ca raportul presiunilor parțiale ale hidrogenului și vaporilor de apă, adică $\gamma = p_g/p$; astfel relația (2) devine:

$$p = \frac{p_t}{n/n_{g1} - (\alpha - 1)} \qquad (3)$$

și poate servi la calculul presiunii de vapori p dacă se cunosc n, n_{g1}, α și presiunea totală $p_t = p_g + p$.

O dată p cunoscut gradul de saturație ψ respectiv umiditatea relativă φ se obține din

$$\varphi = \frac{p}{p_s} \qquad \text{respectiv } \psi = \frac{p}{p_s} \cdot \frac{p_t - p_s}{p_t - p}, \qquad (4)$$

p_s fiind presiunea de saturație la temperatura de lucru care se calculează din presiunile de saturație ale speciilor izotopice pure, $p_s = Np_s^{D_2O} + (1-N)p_s^{H_2O}$ [3].

Totdeauna $\psi < \varphi$ dar în cazul în care $p_s \simeq p \ll p_t$ se poate admite că, practic, $\psi \simeq \varphi$.

Instalația. Rezultate experimentale

Instalația cu care s-a făcut acest studiu este compusă din trei părți [4] care asigură:

— purificarea hidrogenului de oxigen și urme de vapori de apă;

— încărcarea hidrogenului cu vapori de apă deuterată;

— realizarea schimbului izotopic catalizat și analiza izotopică a hidrogenului.

Unitatea în care are loc încărcarea hidrogenului cu vapori este schițată în figura 1 și este formată, în esență, dintr-o cuvă dublă menținută la temperatură constantă, fiind plasată într-o baie, termostatată la rîndul ei printr-un circuit de apă de la un ultratermostat. Ambele celule ale cuvei conțin apă deuterată de aceeași concentrație N. Hidrogenul purificat intră în celula I prin canalul dreptunghiular *1*, curge prin spațiul dreptunghiular de înălțime h și lățime b, pe un parcurs de lungime L deasupra stratului de apă și iese prin canalul *2*, fiind încărcat cu vapori de concentrație izotopică n. Celula II este închisă și servește drept referință.

Această unitate a fost astfel concepută, încît să permită variația geometriei spațiului de lucru (h, L, b) și a debitului de hidrogen (G). Cuva dublă făcînd parte dintr-un dispozitiv interferometric, a existat posibilitatea determinării temperaturii în regiunea interfeței pe tot parcursul hidrogenului, din devierea franjelor de interferență din poziția lor inițială verticală [4, 5, 6].

În unitatea a treia, figura 2, reacția de schimb izotopic are loc în cuptorul umplut cu catalizor Ni—Cr_2O_3; după reținerea vaporilor în trapa răcită cu azot lichid, hidrogenul este analizat prin cromatografie gazoasă cu detector de conductibilitate termică, determinîndu-se compoziția lui izotopică, n_{g1}.

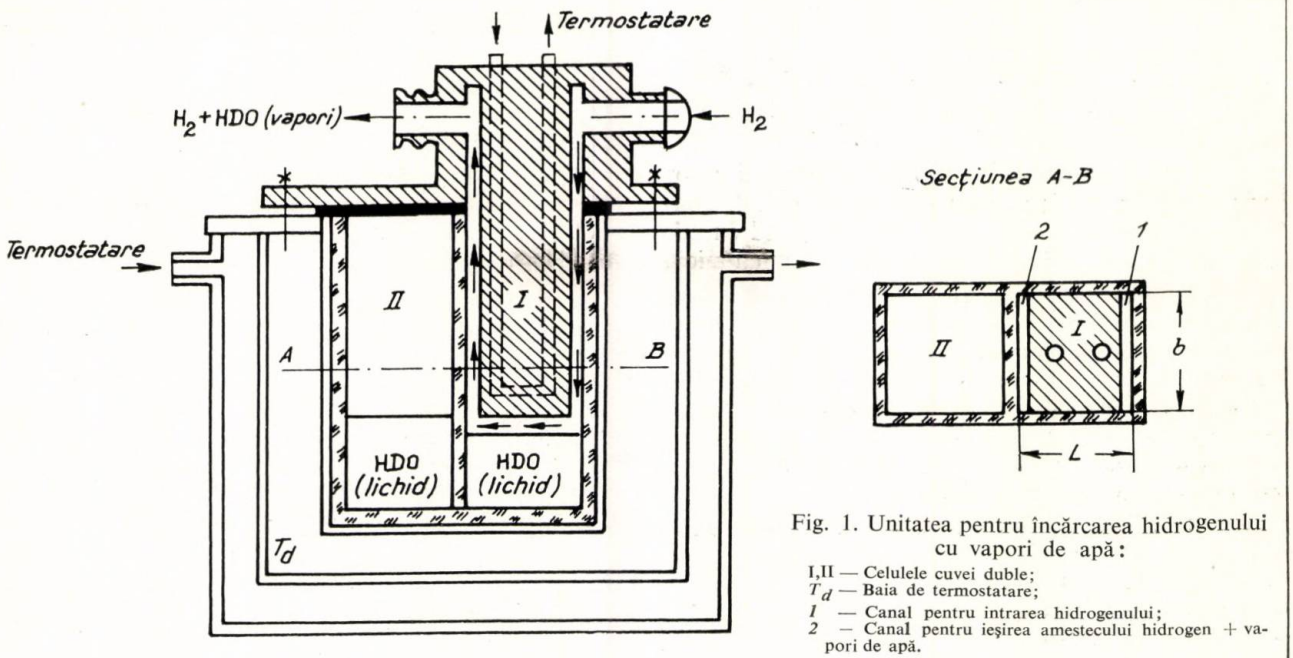


Fig. 1. Unitatea pentru încărcarea hidrogenului cu vapori de apă:
I,II — Celulele cuvei duble;
T_d — Baia de termostatare;
1 — Canal pentru intrarea hidrogenului;
2 — Canal pentru ieșirea amestecului hidrogen + vapori de apă.

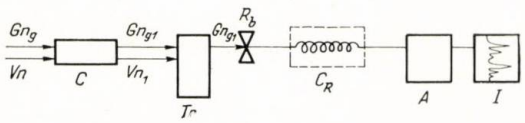


Fig. 2. Unitatea pentru realizarea schimbului izotopic și analizei izotopice:
C — Cuptor cu catalizor Ni—Cr_2C_3;
T_r — Trapa pentru reținerea vaporilor;
R_b — Robinet by-pass;
C_R — Coloană cromatografică;
A — Analizor prin conductibilitate termică;
I — Milivoltmetru înregistrator.

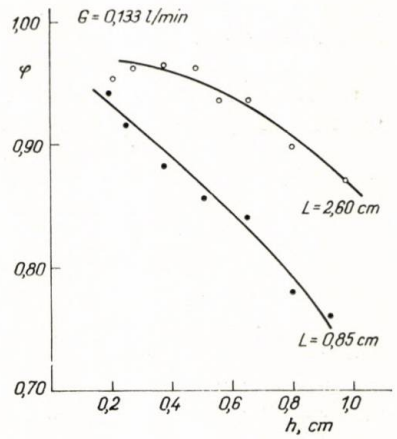


Fig. 4. Variația umidității relative φ cu înălțimea *h* a spațiul gazos.

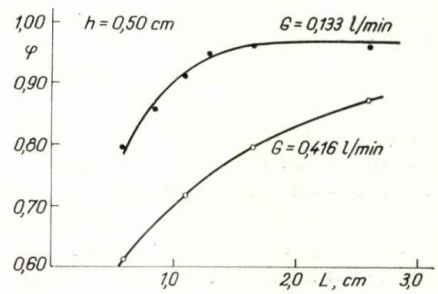


Fig. 3. Variația umidității relative φ cu lungimea *L* a suprafeței de contact între faze.

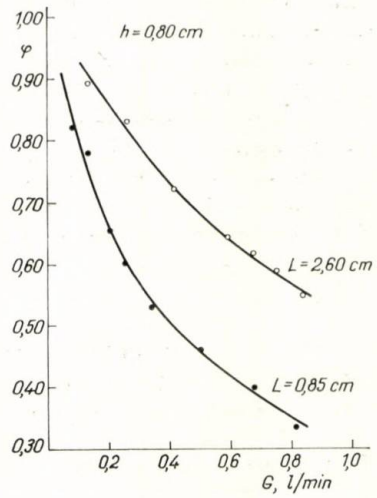


Fig. 5. Variația umidității relative φ cu debitul hidrogenului *G* la *h* constant.

În cursul experiențelor s-au menținut constante:
— temperatura băii de termostatare, $T_d = 20{,}00 \pm \pm 0{,}02°C$, $\alpha_d = 1{,}076$ [7];
— temperatura cuptorului, $T = 150°C$, $\alpha = 2{,}32$ [8]
— concentrația izotopică a apei, $N = 0{,}446$.

S-a lucrat la presiunea normală, deci $p_t \gg p_s$, și, în consecință s-a calculat umiditatea relativă φ și s-a urmărit dependența ei în funcție de geometria spațiului de lucru și a debitului de hidrogen. Rezultatele obținute sînt redate în figurile care urmează.

Astfel, în figura 3 s-a reprezentat variația lui φ cu lungimea L a suprafeței de contact; curbele arată că, pentru o înălțime constantă h, φ crește cu creșterea lui L și tinde spre valoarea-limită în domeniul cercetat (G=0,133 l/min) sau în afara acestui domeniu (G = 0,416 l/min).

Dependența lui φ de înălțimea h a spațiului gazos rezultă din figura 4; se constată că la debit G constant, φ scade cu creșterea lui h, variația fiind cu atît mai mare cu cît lungimea de contact L este mai mică.

Factorul care influențează însă cel mai mult valoarea lui φ este debitul de hidrogen G; după cum se vede din figura 5, menținînd h constant, o creștere a debitului de la 0,1 l/min la 0,8 l/min este însoțită de

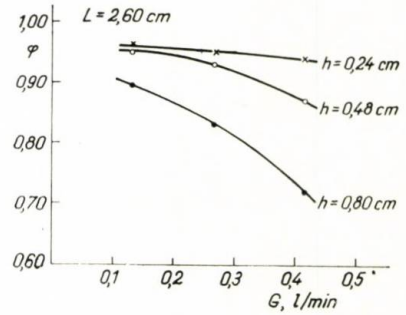


Fig. 6. Variația umidității relative φ cu debitul hidrogenului G la L constant.

Tabela 1

S = 2,60×0,85 cm² h = 0,50 cm		S = 1,10×2,00 cm² h = 0,50 cm	
G = 0,133 l/min v = 5,22 cm/s	φ = 0,878	G = 0,133 l/min v = 2,22 cm/s	φ = 0,867
G = 0,177 l/min v = 6,94 cm/s	φ = 0,853	G = 0,177 l/min v = 2,94 cm/s	φ = 0,858

o scădere a umidității relative φ de la 0,93 la 0,56, respectiv de la 0,81 la 0,35, după cum încărcarea cu vapori se realizează pe un parcurs mai lung (L = = 2,60 cm) sau mai scurt (L = 0,85 cm). Figura 6 arată, în plus, că la lungime de contact constantă, influența lui G este cu atît mai pronunțată, cu cît înălțimea spațiului gazos h este mai mare.

În toate cazurile descrise, lățimea spațiului de lucru avea aceeași valoare, b = 2,00 cm. Menținînd celelalte dimensiuni constante și modificînd-o numai pe aceasta, se va schimba viteza de convecție V, și prin aceasta, timpul de contact între faze. Dacă, însă, se realizează două suprafețe de aceeași arie, dar de forme diferite, unui debit G dat îi corespunde același timp de contact la viteze de convecție diferite și, după cum au arătat experiențele, umiditatea relativă atinsă este aceeași (tabela 1).

Pe baza rezultatelor, se poate trage concluzia că, determinant pentru saturarea unui curent laminar de hidrogen este transportul vaporilor în faza gazoasă, iar gradul de saturație atins depinde de timpul de contact între faze.

Trebuie menționat că aplicabilitatea schimbului izotopic catalizat între hidrogen și vaporii de apă pentru determinarea gradului de saturație a fost verificată, efectuînd, în paralel, determinări de φ prin metoda clasică — înghețare și cîntărire. Deoarece prin metoda descrisă rezultatul dorit se obține cu aceeași precizie, dar mai simplu și mai rapid, pentru sistemul studiat ea poate fi utilizată cu succes în locul metodei clasice.

Bibliografie

1. Craig, H., Gordon, L., Horibe, Y., J. Geophys. Res. **68**, 1963, p. 5 079.
2. Ehhalt, D. și Knott, K., Tellus **17**, 1965, p. 389.
3. Schatenstein, A. I., Isotopenanalyse des Wassers, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960.
4. Mercea, I., Disertație Cluj, 1971.
5. Nebe, W., Jenaer Rdschau, **5**, 1960, p. 74.
6. Hannes, H., Chem. Ing. Techn. **34**, 1962, p. 777.
7. Kirshenbaum, I., Physical Properties and Analysis of Heavy Water, McGraw Hill Book Company, New York, 1951.
8. Becker, E. W. Angew. Chem. **68**, 1956, p. 6.

BREVET nr. 52 835

Dosar OSIM nr. 58 504
Data înregistrării: 13.XII.1968
Data publicării: 2.XII.1971
C.I.B.: A 61 k, 9/06
Cl.: 30 h, 9/04
C.Z.U.: 615 13

Inventatori: Ing. **Ion Nițelea**
Farm. **Ludmila Dorin**
Dr. **Radu Dimitriu**
Farm. **Gheorghe Mihăilescu**
Dr. **Alexandru Borș**
Titular: Institutul de cercetări chimico-farmaceutice-București

UNGUENT TERAPEUTIC

În tratamentul dermatitelor se cunosc numeroase unguente terapeutice cu proprietăți topice specifice antibacteriene, antimicotice, antiinflamatoare, antialergice după cum conțin unul sau mai multe principii active, cum ar fi steroizii singuri sau în asociație cu antibiotice (neomicina, gramcidina, polimixina) și vitamine.

Invenția de față lărgește gama unguentelor cunoscute, realizînd un produs în care se asociază heparina cu hormoni steroidici fluorurați și polimixină, heparina și polimixina intrînd în unguent sub formă de heparinat de polimixină.

Unguentul obținut conform invenției prezintă pe lîngă efecte antiinflamatorii și bacteriostatice și o acțiune vasodilatatoare care antrenează o mai bună irigare tisulară la locul de aplicare, accelerînd resorbția și vindecarea. Totodată, folosirea heparinatului de polimixină asigură efecte retard.

D. Costian

FLUIDIZAREA ÎNSOȚITĂ DE SCHIMB IONIC

I. Determinarea curbei de segregare

În cazul schimbului ionic, fluidizarea prezintă o serie de particularități, care o deosebesc în unele privințe de procesul obișnuit de fluidizare.

Datorită folosirii lichidelor ca agenți de fluidizare și a granulelor sferice de rășină schimbătoare de ioni, studiul fenomenului de fluidizare este mult simplificat.

Elementul specific pe care îl introduce schimbul ionic în cazul fluidizării este variația densității granulelor prin trecere de la o formă ionică la alta.

În tabela 1 se reproduc, după Selke și Bliss [1], vitezele relative de sedimentare a granulelor de cationit puternic acid Amberlite IR-120, în diferite forme ionice, raportate la forma hidrogenică.

Într-o coloană cu strat fluidizat, această segregare pe verticală a granulelor în funcție de densitate, respectiv de gradul de saturare a granulelor cu ioni „grei", permite realizarea unei bune acțiuni de contracurent, dacă la partea superioară a coloanei se introduc în mod continuu granule în forma ionică „ușoară", iar pe la bază se evacuează continuu, cu același debit, granule în forma ionică „grea".

Pentru a putea exploata această situație, va fi necesar să se aleagă o fracție granulometrică îngustă a rășinii. Acest deziderat poate fi satisfăcut pentru marea majoritate a schimbătorilor de ioni, care prezintă un spectru granulometric destul de limitat. Astfel, prospectele multor rășini comercializate actualmente arată că fracția granulometrică cuprinsă între 0,05 și 0,08 cm (sau între 0,059 și 0,084 cm) are ponderea maximă, reprezentînd pînă la 50—60% din produs [2], motiv pentru care prezentul studiu se va referi, în continuare, la granulații cuprinse exclusiv în acest interval.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Pentru studiul fluidizării însoțite de schimb ionic, a fost selecționată rășina Daction CS-6P [3, 4], fabricată de Uzina de Medicamente București. Această rășină, pe lîngă o bună rezistență mecanică, posedă, datorită structurii sale mai poroase [5], caracteristici de umflare speciale, care o fac indicată pentru obținerea unei bune segregări a granulelor în funcție de gradul lor de saturare.

Tabela 1

VITEZELE RELATIVE DE SEDIMENTARE RAPORTATE LA FORMA HIDROGENICĂ PENTRU AMBERLITE IR-120 [1]

Forma ionică a rășinii	Greutatea echivalentă a ionului	Viteza relativă de sedimentare
H	1	1,00
Mg	12	1,07
Na	23	1,17
Cu	31,2	1,28

Limitele granulometrice 0,05—0,08 cm, fiind considerate prea largi pentru a obține o bună segregare, s-a sortat numai fracțiunea 0,063—0,080 cm.

Acest interval este la fel de îngust cu cel utilizat de Selke și Bliss în cazul cationitului Amberlite IR-120, la care s-a ales fracțiunea cuprinsă între 28 și 35 mesh (0,050—0,063 cm) [1], întrucît în ambele cazuri:

$$\frac{d_2 - d_1}{0{,}5(d_1 + d_2)} \cdot 100 \approx 23\%$$

unde:

d_1 este limita inferioară a intervalului, cm;
d_2 — limita superioară a intervalului, cm.

În vederea comparării rezultatelor cu cele publicate de Selke și Bliss, s-a operat cu același sistem ionic: $Cu^{2+} - H^+$.

Pentru a pune în evidență fenomenul de segregare a granulelor schimbătorului de ioni în stratul fluidizat, Selke și Bliss au amestecat, în proporții egale, granule complet saturate cu ioni Cu^{2+} și granule complet saturate cu ioni H^+. Folosind apă deionizată, s-a fluidizat apoi stratul timp de 10 min, pînă la o creștere a înălțimii cu 60% din valoarea inițială, după care rășina a fost lăsată să se depună și a fost evacuată din coloană cu un piston. Probele corespunzătoare diferitelor niveluri au fost analizate în mod separat, determinîndu-se conținutul în Cu^{2+} al amestecului de granule.

În lucrarea de față, s-a adoptat o tehnică experimentală diferită, urmărind realizarea unui gradient de concentrație a ionilor Cu^{2+} în granulele stratului fluidizat, mai apropiat de condițiile de lucru reale. În acest scop, în coloana de laborator s-a introdus cationitul în forma H^+, iar fluidizarea a fost realizată cu o soluție de $CuSO_4$ 0,1 N marcată cu izotopul ^{64}Cu (β, γ-radioactiv), avînd un timp de înjumătățire de 12,88 h [6]. După ce creșterea radioactivității, măsurate la baza stratului, a atins un palier, iar la nivelul superior al rășinii radioactivitatea a înregistrat o creștere sensibilă peste fondul natural, fluidizarea a fost continuată pe toată durata măsurătorilor în vederea stabilirii curbei de segregare. Distribuția

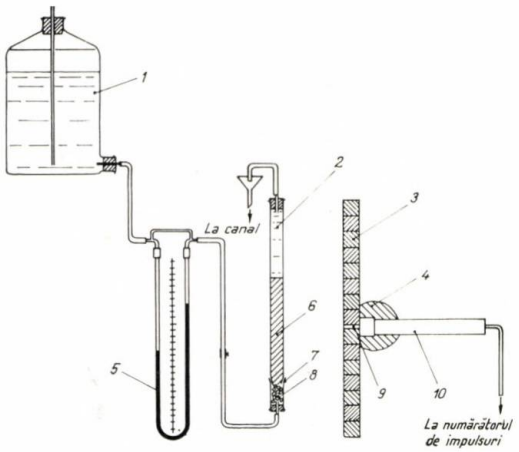


Fig. 1. Schema instalației pentru determinarea distribuției Cu^{2+} în stratul fluidizat:

1 — flacon de alimentare; *2* — coloană de fluidizare; *3* — ecran de cărămizi de plumb; *4* — colimator de plumb; *5* — debitmetru; *6* — strat fluidizat; *7* — manșon de cauciuc; *8* — bile de sticlă; *9* — fantă mobilă; *10* — detector de scintilație.

axială a Cu^{2+} în stratul fluidizat a fost determinată prin măsurarea radioactivității la diferite nivele ale acestuia, coloana fiind prevăzută cu un ecran de plumb cu fantă mobilă.

1. Aparatura folosită

Schema de ansamblu a instalației este prezentată în figura 1.

Elementul principal îl constituie o coloană de sticlă, avînd la partea inferioară un strat de bile de sticlă și o placă de distribuție din sticlă sinterizată, în scopul asigurării unei repartiții uniforme a lichidului pe întreaga secțiune a coloanei.

Alimentarea agentului de fluidizare se face prin cădere liberă, debitul fiind reglat cu o clemă și măsurat cu un fluometru Riesenfeld.

Coloana este prevăzută cu un ecran de plumb de 5 cm grosime, avînd o fantă mobilă cu deschidere de 1,3 cm.

Radioactivitatea a fost măsurată cu un detector de scintilație tip NAG 202—11, cu cristal de NaJ activat cu Tl, colimat într-un manșon de plumb. Detectorul a fost atașat la un numărător automat de impulsuri de tip vacutronic VAM-16.

2. Tehnica experimentală

O primă serie de determinări a avut drept obiectiv stabilirea cineticii în cazul saturării rășinii Daction CS-6P cu ioni Cu^{2+}. S-a lucrat în condiții statice, aducînd în contact, perioade de timp diferite, probe de cationit în forma hidrogenică, cu soluții de $CuSO_4$ 0,1 N. Dozarea Cu^{2+} s-a făcut iodometric, în fază lichidă. Probele de rășină, cu diferite grade de saturare, au fost utilizate pentru determinarea densității și a diametrului mediu al granulelor.

Densitatea granulelor a fost determinată picnometric, după o umflare prealabilă în apă deionizată timp de 24 ore [7].

Tabela 2

DIAMETRUL MEDIU AL GRANULELOR DE CATIONIT R — H DIN FRACȚIUNEA 0,063—0,080 cm, DETERMINAT PRIN DIFERITE METODE

Metoda de determinare	Diametrul mediu, *dp*, cm	Abaterea relativă, %
Media aritmetică a diametrelor măsurate microfotografic (×15)	0,0701	0
Media aritmetică a limitelor extreme ale fracțiunii	0,0715	+2,00
Media geometrică a limitelor extreme ale fracțiunii	0,0710	+1,28
Media gravimetrică	0,0697	—0,57

Sfericitatea granulelor, determinată prin măsurători microfotografice, a fost de minimum 95%. Diametrul mediu al granulelor a fost determinat prin diferite metode [8—11], rezultatele fiind prezentate în tabela 2, din care rezultă că abaterile sînt în general mici, iar metoda gravimetrică [8] dă valorile cele mai apropiate de media microfotografică.

În vederea stabilirii distribuției ionilor Cu^{2+} în stratul fluidizat, în faza preliminară s-a determinat valoarea optimă a vitezei lichidului care să asigure o bună segregare a granulelor. Determinările au început de la viteza minimă de fluidizare corespunzătoare începutului fluidizării celor mai grele granule (saturate cu ioni Cu^{2+}) v_{mfCu}. Lucrările preliminare s-au efectuat cu soluție $CuSO_4$ 0,1 N nemarcată radioactiv, iar urmărirea distribuției și circulației granulelor în coloană, în funcție de gradul de saturare cu ioni Cu^{2+}, s-a făcut vizual, întrucît, pe măsura saturării, culoarea rășinii trece de la galben la verde-oliv închis.

În etapa următoare, o probă de cationit Daction CS-6P în forma hidrogenică a fost fluidizată cu o soluție de $CuSO_4$ 0,1 N, marcată cu ^{64}Cu, la viteza optimă de fluidizare determinată anterior. În timpul fluidizării, s-a măsurat radioactivitatea la extremitățile coloanei. Rezultatele măsurătorilor cu corecția de fond natural sînt prezentate în figura 2.

Din grafic, se observă că după 25 min radioactivitatea măsurată la nivelul inferior al stratului a atins un palier, în timp ce radioactivitatea măsurată la nivelul superior al stratului a crescut sensibil peste fondul natural. Începînd din acest moment, fluidi-

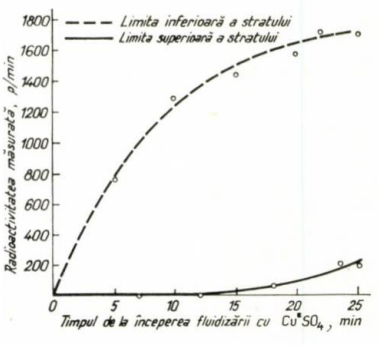


Fig. 2. Variația radioactivității măsurate în timpul saturării rășinii fluidizate cu soluție $CuSO_4$ 0,1 N, marcată cu ^{64}Cu.

zarea a fost continuată cu apă deionizată la același debit.

În timpul fluidizării cu apă deionizată, s-a măsurat radioactivitatea la diferite niveluri, deplasînd fanta mobilă a ecranului de plumb de toată înălțimea stratului fluidizat. Pentru fiecare nivel, măsurătorile s-au făcut timp de 1 min. În aceste condiții, eroarea măsurătorilor a fost de 3—4% [12].

După terminarea seriei de măsurători, rășina a fost scoasă cantitativ din coloană și filtrată, umiditatea excesivă (care depășește 40—60%) fiind îndepărtată sub vid. Cationitul a fost ambalat etanș și lăsat trei zile pentru dezintegrare naturală. După măsurarea parametrilor stratului fluidizat, (care vor face obiectul unei note ulterioare) Cu^{2+} din rășină a fost eluat cantitativ cu acid clorhidric, și cantitatea totală de cupru conținută de rășină a fost determinată pe probe paralele, iodometric și electrogravimetric.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Cinetica schimbului Cu^{2+}—H^+ pe Daction CS-6P este prezentată în figura 3.

Din diagramă se observă că în primele 5 min saturarea rășinii cu ioni Cu^{2+} crește brusc, atingînd valori de circa 60% din valoarea-limită, după care viteza procesului devine mult mai lentă. Saturarea completă a rășinii necesită 46 ore și corespunde unei capacități totale de 5,56 mval Cu^{2+}/g cationit R—H uscat.

Variația densității granulelor de rășină, în funcție de gradul de saturare cu ioni Cu^{2+} este reprezentată grafic în figura 4.

Dependența liniară între cele două mărimi poate fi redată prin ecuația:

$$\rho_p = \rho_H + \frac{\rho_{Cu} - \rho_H}{100} F \qquad (1)$$

unde:

ρ_p este densitatea granulelor cu gradul de saturare F, g/cm³;

ρ_H — densitatea granulelor în forma hidrogenică (F = 0), g/cm³;

ρ_{Cu} — densitatea granulelor în forma cuprică (F = 100), g/cm³;

F — gradul de saturare cu ioni Cu^{2+} al rășinii, %.

Pentru cazul concret studiat s-a obținut relația:

$$\rho_p = 1{,}133 + 1{,}37 \cdot 10^{-3} F \qquad (1')$$

Pentru comparație, în tabela 3 sînt menționate și valorile indicate în literatură pentru alte tipuri de cationiți puternic acizi, cu matrice de stiren-divinilbenzen.

Porozitatea avansată a cationitului Daction CS-6P explică densitatea sa mai redusă și determină, pe de o parte, o cinetică ameliorată, și pe de altă parte, o capacitate totală de schimb sporită, precum și un salt mai mare al densității, la trecerea de la forma acidă la forma sare, ceea ce constituie un factor favorizant pentru fenomenul de segregare.

Diametrul mediu al granulelor, determinat după metoda gravimetrică, este prezentat în figură în funcție de gradul de saturare al rășinii cu ioni Cu^{2+}.

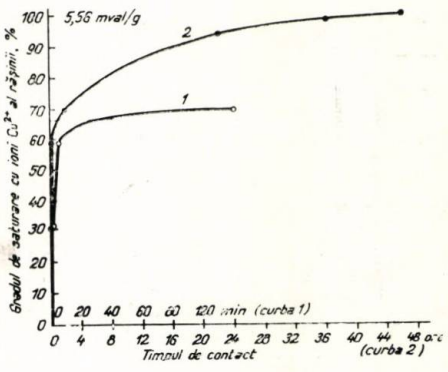


Fig. 3. Variația în timp a gradului de saturare cu ioni Cu^{2+}. 2,3 g Daction CS—6P (R—H uscat), în contact cu 100 ml $CuSO_4$ 0,1 N.

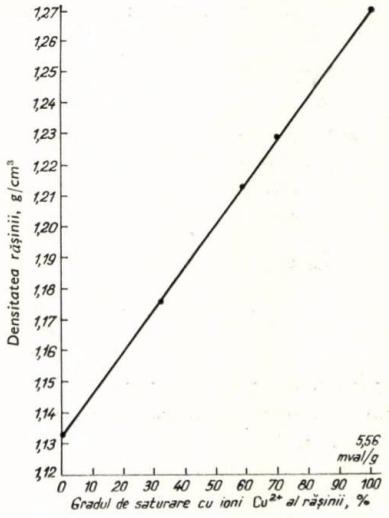


Fig. 4. Variația densității granulelor cu gradul de saturare în Cu^{2+} al rășinii Daction CS-6P.

Întrucît volumul este o proprietate aditivă, ne putem aștepta ca gradul de saturare să fie proporțional cu d_p^3. Avînd în vedere, însă, intervalul îngust de variație a diametrului mediu (0,0053 cm), depen-

Tabela 3

DENSITĂȚILE ABSOLUTE ȘI CAPACITĂȚILE TOTALE DE SCHIMB ALE UNOR CATIONIȚI PUTERNIC ACIZI

Denumirea produsului	Capacitatea totală de schimb, mval/g	Densitatea absolută, g/cm³,	Bibliografie
Daction CS-6P	5,60 (Na^+)	1,133 (H^+)	
	5,56 (Cu^{2+})	1,270 (Cu^{2+})	
Amberlite IR-120	4,3 (Na^+)		[13]
	3,1 (Cu^{2+})		[1]
Dowex 50	4,8 (Na^+)		[14]
	5,0 (H^+)		[14]
Duolite C-20	5,1 (Na^+)	1,30 (H^+)	[15]
		1,32 (Na^+)	[15]
Kastel C 300	4,25 (Na^+)	1,27 (Na^+)	[16]

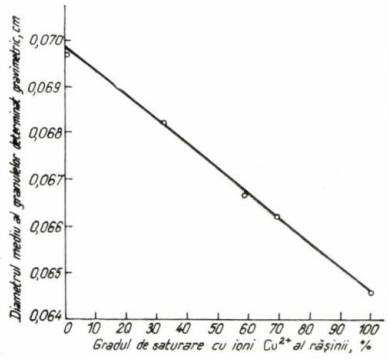


Fig. 5. Variaţia diametrului mediu al granulelor cu gradul de saturare în Cu^{2+} al răşinii (Daction CS-6P).

denţa acestuia de gradul de saturare poate fi considerată, practic, liniară, admiţînd relaţia:

$$d_p = d_{p\mathrm{H}} - \frac{d_{p\mathrm{H}} - d_{p\mathrm{Cu}}}{100} F \qquad (2)$$

unde:

d_p este diametrul mediu al granulelor cu gradul de saturare F, cm;
$d_{p\mathrm{H}}$ — diametrul mediu al granulelor în forma hidrogenică ($F = 0$), cm;
$d_{p\mathrm{Cu}}$ — diametrul mediu al granulelor în forma cuprică ($F = 100$), cm.

Pentru cazul concret studiat rezultă relaţia:

$$d_p = 0{,}0699 - 5{,}3.10^{-5} F \qquad (2')$$

Variaţia de volum la trecerea dintr-o formă ionică într-alta se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta V = \frac{d^3_{p\mathrm{Cu}} - d^3_{p\mathrm{H}}}{d^3_{p\mathrm{H}}} \qquad (3)$$

obţinînd pentru ΔV valoarea —26,3%.

În cazul cationiţilor mai puţin poroşi, menţionaţi în tabela 3, ΔV nu depăşeşte valoarea —10% [13—17]. Variaţia de volum a răşinii Daction CS-6P nu este totuşi exagerat de mare pentru un schimbător de ioni. Valori similare pot fi întîlnite în cazul cationiţilor slab acizi sau al anioniţilor [13—15, 17, 18].

Cu ajutorul valorilor experimentale obţinute pentru densitatea şi diametrul mediu al granulelor, s-a calculat viteza relativă de sedimentare a formei ionice „grele" în raport cu forma ionică „uşoară":

$$\frac{w_{0\mathrm{Cu}}}{w_{0\mathrm{H}}} = \frac{d^2_{p\mathrm{Cu}}(\rho_{\mathrm{Cu}} - \rho_1)}{d^2_{p\mathrm{H}}(\rho_{\mathrm{H}} - \rho_1)} \qquad (4)$$

în care:

w_0 este viteza de sedimentare, cm/s;
ρ_1 — densitatea lichidului, g/cm³.

Viteza relativă de sedimentare are, în cazul răşinii Daction CS-6P, valoarea 1,73, faţă de valoarea 1,28 obţinută de Selke şi Bliss pentru acelaşi sistem ionic Cu^{2+}—H^+, folosind Amberlite IR-120 (tabela 1). Alegerea judicioasă a unui cationit cu porozitate avansată a permis, deci, realizarea unor condiţii de segregare mai avantajoase.

Calculînd viteza minimă de fluidizare w_{mf} în cazul unui strat monodispers alcătuit din particule sferice (factorul de formă este egal cu unitatea, iar fracţia minimă de goluri are valoarea 0,41) cu ajutorul formulei lui Ergun [8]:

$$w_{mf} = \frac{1}{1300} \frac{d^2_p g\ (\rho_p - \rho_1)}{\eta} \qquad (5)$$

s-au obţinut, pentru cele două forme ionice pure ale răşinii Daction CS-6P, valorile $w_{mf\mathrm{H}} = 0{,}049$ cm/s şi $w_{mf\mathrm{Cu}} = 0{,}085$ cm/s.

În ecuaţia (5), g reprezintă acceleraţia terestră 981, cm/s², iar η — viscozitatea dinamică a lichidului, g/cm.s.

Pentru a asigura fluidizarea întregului strat, trebuie aleasă ca viteză minimă valoarea obţinută pentru granulele cele mai grele, adică pentru cele saturate cu ioni Cu^{2+}. În cele ce urmează, prin w_{mf} va fi desemnată valoarea $w_{mf\mathrm{Cu}}$.

În mod curent, în practica industrială a fluidizării, se lucrează la viteza maximă, la care sistemul de separare a particulelor antrenate funcţionează încă economic [8].

În cazul fluidizării însoţite de schimb ionic, soluţia optimă ar fi adoptarea chiar a vitezei minime de fluidizare, deoarece, astfel, s-ar obţine, pe de o parte o amestecare minimă a granulelor, deci o eficienţă mare a segregării şi pe de altă parte, o înălţime minimă a stratului şi un timp de contact maxim între cele două faze, deci un gabarit minim al coloanei de fluidizare.

Încercările preliminare pentru alegerea vitezei optime de fluidizare au arătat, însă, că aceasta trebuie să fie superioară vitezei minime rezultate din calcul.

În intervalul de viteze w_{mf} — 1,4 w_{mf}, s-a constatat o circulaţie destul de slabă a granulelor în interiorul stratului, circulaţie care este, totuşi, necesară, pentru a asigura o segregare bună a granulelor grele la baza stratului.

În intervalul 1,4—1,6 w_{mf}, circulaţia se ameliorează sensibil şi, din acest considerent, s-a ales ca viteză optimă de fluidizare valoarea 1,6 w_{mf}, adică 0,136 cm/s.

Calculînd criteriul lui Reynolds modificat:

$$Re_p = \frac{w d_p \rho_1}{\eta} \qquad (6)$$

în care w este viteza lichidului, cm/s, alegînd pentru d_p valoarea maximă $d_{p\mathrm{H}}$, rezultă că regimul laminar ($Re_p < 1$) se menţine pînă la valori ale vitezei lichidului de 1,68 w_{mf}, confirmîndu-se astfel justeţea utilizării ecuaţiilor (4) şi (5) deduse din legea lui Stokes.

Determinarea distribuţiei Cu^{2+} pe înălţimea stratului fluidizat s-a făcut indirect, prin măsurarea radioactivităţii în impulsuri/min (p/min).

Prin planimetrarea suprafeţei de sub curba obţinută (fig. 6), rezultă valoarea medie a radioactivităţii măsurate pentru întregul strat.

Cantitatea totală de cupru reţinută pe coloană (Q_1) a fost determinată prin dozarea ionilor Cu^{2+} în efluentul rezultat la eluarea cu acid clorhidric.

Cunoscînd cantitatea totală de răşină introdusă în coloană, şi capacitatea totală a acesteia faţă de

Cu^{2+} corespunzînd saturației rășinii în cupru (tabela 3), s-a calculat cantitatea maximă de Cu^{2+} pe care ar putea să o rețină rășina (Q_2).

Raportul 100 Q_1/Q_2 reprezintă gradul mediu de saturare, în procente, pentru întregul strat fluidizat. Prin echivalarea acestei mărimi cu valoarea medie a radioactivității măsurate, s-a putut obține curba distribuției ionilor Cu^{2+} pe toată înălțimea stratului fluidizat (curba de segregare din figura 6).

Din datele experimentale s-a stabilit că între gradul de saturare cu ioni Cu^{2+} al rășinii (exprimat în procente) și nivelul față de placa de distribuție (exprimat în procente din înălțimea totală a stratului fluidizat) există o relație exponențială de forma:

$$F = F_0 - \omega_1 H^{\nu_1} \tag{7}$$

unde:

F este gradul de saturare cu ioni Cu^{2+}, la nivelul H, %;

F_0 — gradul de saturare cu ioni Cu^{2+} la nivelul plăcii de distribuție (la baza stratului fluidizat), %;

H — nivelul față de placa de distribuție, % din înălțimea totală a stratului fluidizat;

ω_1, ν_1 — constante.

Ecuația (7) poate fi rectificată cu ușurință prin logaritmare, obținînd o bună concordanță cu punctele experimentale (fig. 7). Din panta dreptei și din ordonata la origine, s-au obținut, pentru cazul studiat, valorile $\omega_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ și $\nu_1 = 2{,}25$. Curba exponențială construită pe baza acestor valori verifică datele experimentale (fig. 6).

Pentru studiul parametrilor stratului fluidizat în condițiile schimbului ionic este necesară determinarea gradului mediu de saturare cu ioni Cu^{2+} pentru întregul strat fluidizat, medierea făcîndu-se de la un nivel dat (H_1) pînă la suprafața stratului fluidizat (H_2).

Valoarea medie $\overline{F}$ se obține prin integrarea ecuației (7):

$$\overline{F} = \frac{\int_{H_1}^{H_2} (F_0 - \omega_1 H^{\nu_1})\, dH}{H_2 - H_1} = F_0 - \frac{\omega_1}{\nu_1 + 1} \cdot \frac{H_2^{\nu_1 + 1} - H_1^{\nu_1 + 1}}{H_2 - H_1} \tag{8}$$

În cazul în care nivelele H_1 și H_2 nu sînt exprimate în procente, ci în valori absolute (cm), ecuația (8) devine

$$\overline{F} = F_0 - \frac{3{,}162.10^4\, \omega_1}{\nu_1 + 1} \cdot \frac{H_2^{\nu_1 + 1} - H_1^{\nu_1 + 1}}{H_2^{\nu_1} (H_2 - H_1)} \tag{8'}$$

Pentru exemplul studiat, înlocuind mărimile constante ω_1, ν_1 și H_2 cu valorile corespunzătoare, se obține relația de calcul

$$\overline{F} = 79{,}5 - \frac{648{,}25 - 7{,}237.10^{-3}\, H_1^{3{,}25}}{33{,}4 - H_1} \tag{8''}$$

reprezentată grafic în figura 8.

În figura 9 au fost reprezentate, în vederea comparării, datele obținute în lucrarea de față și cele publicate de Selke și Bliss, pentru schimbul Cu^{2+}—H^+ pe Amberlite IR-120 [1].

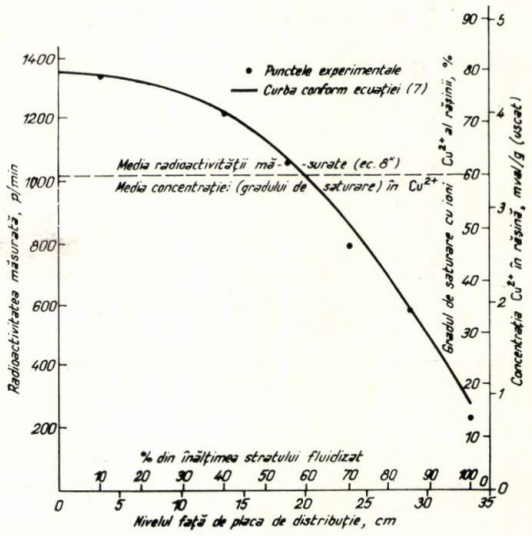


Fig. 6. Curba de segregare a Cu^{2+} pe înălțimea stratului fluidizat.

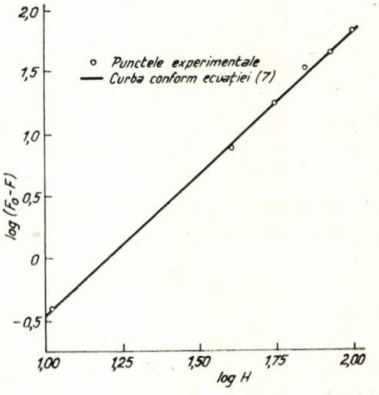


Fig. 7. Reprezentarea grafică a ecuației (7) în coordonate logaritmice.

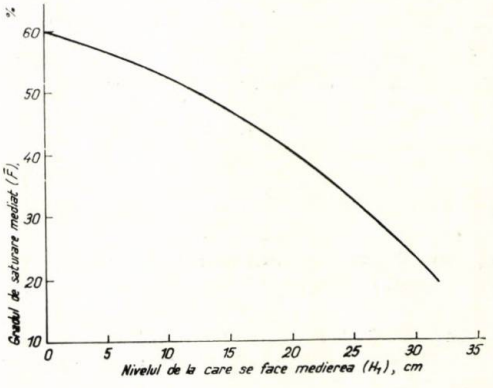


Fig. 8. Variația gradului de saturare mediu $\overline{F}$ în funcție de nivelul H_1 pînă la care s-a făcut integrarea (ecuația 8'').

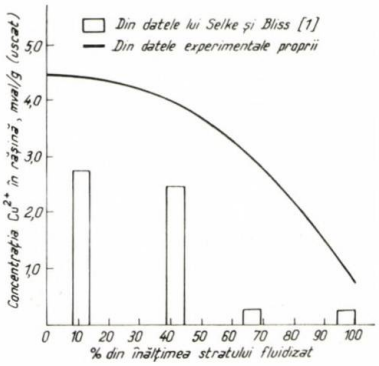


Fig. 9. Variaţia concentraţiei Cu^{2+} în răşină, pe înălţimea stratului fluidizat, după datele lui Selke şi Bliss [1] şi datele experimentale proprii.

Rezultatele superioare pe care le-am obţinut se datoresc, după cum s-a menţionat, porozităţii avansate a cationitului Daction CS-6P.

Dacă se face abstracţie de amestecarea longitudinală în stratul fluidizat, fenomenul de segregare încetează, atunci cînd:

$$d_{pG}^2 (\rho_G - \rho_l) = d_{pA}^2 (\rho_A - \rho_l)$$

unde s-a notat prin A forma ionică grea, iar prin G forma ionică uşoară.

Egalarea celor doi termeni este posibilă, deoarece $\rho_G < \rho_A$, iar $d_{pG} > d_{pA}$.

Densităţile celor două forme ionice vor fi cu atît mai diferite, cu cît greutatea echivalentă a celor doi ioni este mai diferită; de aceea, sistemele în care ionul G este H^+ vor fi cele mai favorabile segregării.

În ceea ce priveşte variaţia diametrului mediu, pentru a se obţine segregarea trebuie îndeplinită condiţia:

$$\frac{d_{pG}}{d_{pA}} < \sqrt{\frac{\rho_A - \rho_l}{\rho_G - \rho_l}} \qquad (9)$$

Dacă se cunoaşte variaţia de volum al granulelor de la o formă ionică la alta ΔV (%), condiţia (9) devine:

$$\rho_A > \rho_l + (\rho_G - \rho_l)\ (1 + \Delta V \cdot 10^{-2})^{-2/3} \qquad (10)$$

În cazul cationiţilor cu porozitate normală (standard), variaţia de volum la trecerea din forma H^+ în forma sare nu depăşeşte 10% [13—17] şi, întrucît ρ_l, este, în general, apropiat de unitate, rezultă pentru densităţi condiţia:

$$\rho_A > 1{,}073\ \rho_G - 0{,}073 \qquad (10')$$

Dacă se notează prin d_1 limita inferioară a intervalului granulometric al răşinii schimbătoare de ioni, iar prin d_2 limita sa superioară, pentru a se obţine segregarea tuturor granulelor din strat, condiţia (9) devine:

$$\frac{d_{G2}}{d_{A1}} > \sqrt{\frac{\rho_A - \rho_l}{\rho_G - \rho_l}} \qquad (11)$$

Cunoscînd lărgimea intervalului granulometric a formei ionice uşoare (G), caracterizată prin mărimea:

$$\Delta d = \frac{d_{G2} - d_{G1}}{0{,}5\ (d_{G1} + d_{G2})},$$

şi variaţia de volum ΔV al granulelor cu cel mai mic diametru (d_1), se obţine condiţia:

$$\rho_A > \rho_l + \frac{(\rho_G - \rho_l)\ (0{,}5\Delta d + 1)^2}{(1 - 0{,}5\Delta d)^2\ (1 + \Delta V \cdot 10^{-2})^{2/3}}. \qquad (12)$$

Prin aplicarea condiţiei (12), în cazul concret studiat al schimbului Cu^{2+}—H^+ pe cationit Daction CS-6P, rezultă $\Delta d < 0{,}947$.

Marea majoritate a răşinilor schimbătoare de ioni comercializate pe piaţa mondială au granulaţia cuprinsă între 0,03 şi 0,12 cm ($\Delta d = 1{,}20$), astfel încît nu se pot utiliza fără o sortare prealabilă. Trebuie, însă, menţionat că unele firme americane livrează răşini schimbătoare de ioni avînd granulaţia de 20—50 mesh, corespunzînd intervalului 0,03—0,84 cm, pentru care $\Delta d = 0{,}947$.

În cazurile în care amestecarea longitudinală nu mai poate fi neglijată, datorită opoziţiei pe care aceasta o manifestă faţă de fenomenul de segregare [19], condiţiile reale care trebuie impuse în vederea asigurării unei segregări eficiente vor fi, prin ipoteză, mult mai severe, necesitînd precizarea pe baza unor studii ulterioare.

CONCLUZII

Selecţionarea unei răşini schimbătoare de cationi cu porozitate avansată (Daction CS-6P) a permis realizarea unei segregări ameliorate a granulelor, în cazul sistemului ionic Cu^{2+}—H^+, comparativ cu datele publicate de alţi autori într-un caz similar.

Exprimarea corelaţiilor între densitatea particulelor, diametrul lor, gradul de saturare a răşinii şi înălţimea stratului fluidizat, sub o formă simplă, liniară, sau rectificabilă prin logaritmare, constituie premisele necesare studierii parametrilor stratului fluidizat, în condiţiile speciale ale schimbului ionic.

Bibliografie

1. Selke, W. A. şi Bliss, H., Chem. Eng. Progr. **47**, nr. 10, 1951 p. 529.
2. * * * Amberlite IR-120, prospect Minoc, Paris, p. 1; Diaion, prospect Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Tokyo, p. 2; Water Softening with Dowex 50 W, Dow Chemical International Ltd. S.A., p. 1; Duolite C-20 for Softening Water, Duolite Data Leaflet No. 24, Diamond Alkali Co., Redwood City, p. 4; Imac C 12, prospect Imacti, Amsterdam, p. 5; Ionac C-240 Cation Exchanger, prospect Ionac Chemical Corp., Birmingham 1961, p. 12.
3. Costian, D. Brevet R.S.R. nr. 48899, 1967.
4. Costian, D., Brevet R.S.R. nr. 51048, 1968.
5. * * * Daction CS-6P, prospect, Uzina chimică Dudeşti, ICECHIM, Bucureşti.
6. Marcu, G., Chimia elementelor radioactive, Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1962, p. 265—266.
7. Saldadze, K. M., Paşkov, A. B. şi Titov, V. S., Ionoobmenniie visokomolekuliarniie soedineniia, Goshimizdat, Moskva 1960 p. 103—104.
8. Essayan, L. şi Essayan, M. Fluidizarea, Ed. tehnică, Bucureşti 1959, p. 22—24, 28—30, 61, 118.
9. Othmer, D. F., Fluidization, Reinhold Publ. Corp., New York 1965, p. 10, 12, 14.
10. Teoreanu, I. Contribuţii la studiul procesului de fluidizare, dizertaţie, Institutul politehnic Bucureşti, 1961, p. 28—30, 33—47, 86—97.
11. Leva, M., Psevdoojijenie, Gostoptehizdat, Moskva 1961, p. 101—118.
12. Aronoff, S. Techniques of Radiochemistry, Iowa State College Press, Ames 1956, p. 61.
13. * * * Amberlite Ion Exchange Resins, Japan, Organo Co. Ltd., Tokyo, p. 2—3.
14. * * * Dowex Ionen-Austauscher, prospect Fluka A.G., p. 10.
15. * * * Duolite Ion Exchange Manual, Diamond Alkali Co., Redwood City, p. 15, 68, 140.
16. * * * Kastel, C 300, Merkblatt DIES Nr. 716-G, Montecatini, Milano p. 2.
17. * * * Les Allassions, prospect Dia-prosim, Vitry-sur-Seine, p. 2—3
18. * * * Imac-Ionenaustauscher, Entfarbungsharze-Asmit, prospect Imacti, Amsterdam, p. 2—3.
19. Costian, D., Al 39-lea Congres internaţional de chimie industrială, Bucureşti, I, 1970, p. 2/43—2/46.

N. Enescu şi M. Munteanu

CONSIDERAŢII ASUPRA REGIMURILOR DE FUNCŢIONARE A TRANSPORTOARELOR ŞI SITELOR VIBRATOARE BIMASICE

În categoria maşinilor vibratoare bimasice intră atît transportoarele vibratoare, cît şi sitele vibratoare care pot efectua operaţiuni de transport, cernere sau transport şi cernere a materialelor pulverulente sau granulare, într-o gamă foarte variată de dimensiuni.

Sitele şi transportoarele bimasice sînt mai evoluate din punctul de vedere al tehnicităţii decît cele monomasice. În ultimii ani, a apărut o mare varietate de site şi transportoare bimasice, datorită următoarelor avantaje importante pe care aceste sisteme le prezintă faţă de cele monomasice [1, 2]:

a. O mai mare posibilitate de alegere a regimurilor de lucru. În cazul celor monomasice, se lucrează în regim supracritic (pulsaţie superioară celei de rezonanţă) [3]. Pentru sistemele bimasice există posibilitatea de lucru în regim aproape de rezonanţă, atît supracritic, cît şi interrezonanţă (între pulsaţiile de rezonanţă), cu avantajul unui consum minim de energie şi a posibilităţii alegerii unor parametri îmbunătăţiţi.

b. Masa intermediară (rama) absoarbe o parte din vibraţiile organului de lucru, reducînd astfel transmisibilitatea acestor vibraţii spre suportul fix.

Atît pentru cernere, cît şi pentru transport, deplasarea materialului pe organul de lucru se face prin mici salturi succesive cu perioada egală cu cea a vibraţiei organului de lucru sau cu un multiplu al acestei perioade. În funcţie de caracterul operaţiei (cernere, transport), de caracteristicile materialului (natura sa, forma granulelor) şi procesul tehnologic (cernere grosieră, separare fină etc.), se prescriu parametrii vibraţiei organului de lucru. Aceşti parametri sînt: amplitudinea, pulsaţia, unghiul de atac (pentru oscilaţii rectilinii), forma curbei închise de mişcare (pentru oscilaţii curbilinii) etc. Regimul de mişcare al materialului granular pe organul de lucru depinde direct de parametrii vibraţiei şi de variaţia acestora.

1. Modelul matematic

Din numeroasele tipuri de transportoare şi site bimasice care se realizează în prezent, în figura 1 sînt redate două tipuri reprezentative. Maşinile vibratoare din figura 1 pot fi asimilate cu un sistem mecanic cu trei grade de libertate, ca în figura 2.

Mişcările celor două mase, în cazul modelului din figura 2, sînt translaţii, deoarece suportul forţei excitatoare trece prin centrul de greutate al ramei, iar organul de lucru (masa m) este fixat de ramă prin elemente elastice repartizate uniform de-a lungul lui. Organul de lucru are o mişcare relativă oscilatorie rectilinie, cu înclinarea α faţă de ramă, datorită legăturii elastice prin arcuri lamelare, încastrate la ambele capete şi a amplitudinii mici a acestei mişcări.

Într-o serie de lucrări recente [4, 5], este propus un sistem mecanic cu două grade de libertate. Se consideră că modelul cu trei grade de libertate este mai complet, deoarece se pot pune în evidenţă o serie de aspecte calitative şi cantitative esenţiale ale dinamicii acestor maşini, aspecte care sînt neglijate în situaţia modelului cu două grade de libertate.

În studiul de faţă s-a considerat cazul în care efectul amortizării aerului şi al stratului de material este neglijabil. În practica acestor maşini, se consideră pentru coeficientul de amortizare, care intră în ecuaţia diferenţială, valori cuprinse în intervalul 0,01—0,1 [3]. Pentru valorile situate în jurul limitei inferioare, efectul amortizării asupra variaţiei diverşilor parametri de mişcare este neglijabil (de exemplu, site vibratoare cu strat subţire de material) [3]. Efectul amortizării se face simţit în cea de-a doua jumătate a intervalului de valori al coeficientului de amortizare.

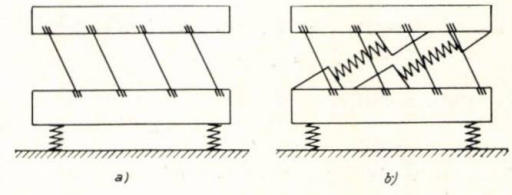


Fig. 1.

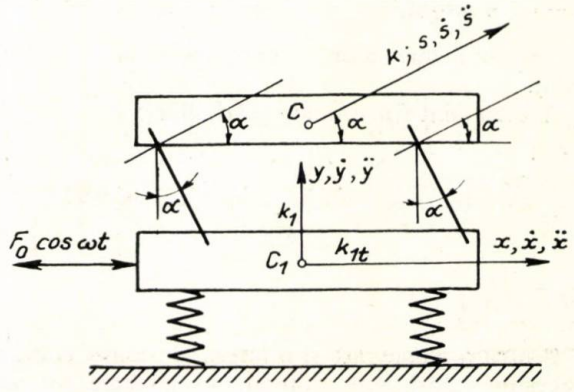


Fig. 2.

2. Ecuațiile de mișcare

Aplicînd ecuațiile lui Lagrange, se obțin ecuațiile diferențiale ale mișcării sistemului (fig. 2):

$$\left.\begin{aligned}&(M+m)\ddot{x}+m\ddot{s}\cos\alpha+k_{1t}x=F_0\cos\omega t\\&(M+m)\ddot{y}+m\ddot{s}\sin\alpha+k_1y=0\\&m\ddot{x}\cos\alpha+m\ddot{y}\sin\alpha+m\ddot{s}+ks=0\end{aligned}\right\}\quad(1)$$

Montajul arcurilor de sprijin ale ramei se face prin încastrare în suportul fix și prin simpla rezemare a ramei pe aceste arcuri. Arcurile fiind precomprimate cu greutatea proprie a ambelor organe mobile, din lucrarea [3] s-a dedus pentru acest caz relația:

$$\frac{k_1}{k_{1t}}\approx 1{,}14\,\frac{H^2}{D^2}\,,\qquad(2)$$

unde:

H este înălțimea arcului precomprimat;

D — diametrul mediu al spirei.

Dacă se alege pentru $\frac{H}{D}$ o astfel de valoare, încît să se obțină $k_1\approx k_{1t}$ conform relației 2, atunci ecuațiile de mișcare devin:

$$\left.\begin{aligned}&(M+m)\ddot{x}+m\ddot{s}\cos\alpha+k_1x=F_0\cos\omega t\\&(M+m)\ddot{y}+m\ddot{s}\sin\alpha+k_1y=0\\&m\ddot{x}\cos\alpha+m\ddot{y}\sin\alpha+m\ddot{s}+ks=0\end{aligned}\right\}\quad(1')$$

Pentru mișcarea de regim se aleg soluții de forma:

$$\left.\begin{aligned}x&=A\cos\omega t\\y&=B\cos\omega t\\s&=C\cos\omega t\end{aligned}\right\}\quad(3)$$

Introducînd soluțiile (3) în ecuațiile (1'), se obțin amplitudinile vibrațiilor:

$$\left.\begin{aligned}A&=\frac{F_0\{[k_1-(M+m)\omega^2](k-m\omega^2)-m^2\omega^4\sin^2\alpha\}}{[k_1-(M+m)\omega^2]\{[k_1-(M+m)\omega^2](k-m\omega^2)-m^2\omega^4\}}\,;\\B&=\frac{F_0m^2\omega^4\sin\alpha\cos\alpha}{[k_1-(M+m)\omega^2]\{[k_1-(M+m)\omega^2](k-m\omega^2)-m^2\omega^4\}}\,;\\C&=\frac{F_0m\omega^2\cos\alpha}{[k_1-(M+m)\omega^2](k-m\omega^2)-m^2\omega^4}\,.\end{aligned}\right\}\quad(4)$$

Ecuația pulsațiilor proprii ale sistemului este:

$$[k_1-(M+m)\omega^2]\{[k_1-(M+m)\omega^2](k-m\omega^2)-m^2\omega^4\}=0,$$

din care se deduc valorile pulsațiilor proprii ale sistemului.

Acestea sînt (în ordinea mărimilor):

$$\left.\begin{aligned}&\omega_{1n}^2,\ \omega_{3n}^2=\\&=\frac{kM+km+k_1m\mp\sqrt{(kM+km+k_1m)^2-4mMkk_1}}{2mM}\\&\omega_{2n}^2=\frac{k_1}{M+m}\,.\end{aligned}\right\}\quad(5)$$

Pentru o manevrare și o interpretare mai comodă a acestor valori, este avantajoasă punerea lor sub formă adimensională. Prin împărțirea cu M sau k_1, elemente care rămîn constante în timpul funcționării mașinii vibratoare, se obțin următoarele forme adimensionale:

$$\left.\begin{aligned}\frac{A}{x_{st}}&=\frac{r(1-u^2)+\mu u^2(u^2-1-r)+\mu^2u^4\cos^2\alpha}{[1-(1+\mu)u^2][r(1-u^2)+\mu u^2(u^2-1-r)]}\,;\\\frac{B}{x_{st}}&=\frac{\mu^2u^4\sin\alpha\cos\alpha}{[1-(1+\mu)u^2][r(1-u^2)+\mu u^2(u^2-1-r)]}\,;\\\frac{C}{x_{st}}&=\frac{\mu u^2\cos\alpha}{r(1-u^2)+\mu u^2(u^2-1-r)}\,;\end{aligned}\right\}\quad(6)$$

$$\left.\begin{aligned}u_{1n}^2,u_{2n}^2&=\frac{r(1+\mu)+\mu\mp\sqrt{[r(1+\mu)+\mu]^2-4r\mu}}{2\mu}\,;\\u_{2n}^2&=\frac{1}{1+\mu}\,.\end{aligned}\right\}\quad(7)$$

Pentru unghiul α se aleg, de obicei, valori cuprinse între 20 și 25°. Considerînd în cazul de față $\alpha = 25°$, rezultă: $\cos\alpha = 0{,}906$ și $\sin\alpha = 0{,}423$.

Rapoartele amplitudinilor mișcărilor sînt:

$$\left.\begin{aligned}\frac{C}{B}&=\frac{1-u^2}{u^2\sin\alpha}\,\frac{1}{\mu}-\frac{1}{\sin\alpha}\,;\\\frac{A}{B}&=\frac{r(1-u^2)}{u^4\sin 2\alpha}\,\frac{2}{\mu^2}+\frac{u^2-r-1}{u^2\sin 2\alpha}\,\frac{2}{\mu}+\operatorname{ctg}\alpha\,;\\\frac{C}{A}&=\frac{\mu u^2\cos\alpha\,(1-u^2)-\mu^2u^4\cos\alpha}{r(1-u^2)+\mu u^2(u^2-1-r)+\mu^2u^4\cos^2\alpha}\,.\end{aligned}\right\}\quad(8)$$

Pentru amplitudinea relativă adimensională $\frac{|C|}{x_{st}}$ se obține o valoare minimă pentru pulsația adimensională:

$$u'=\sqrt[4]{\frac{r}{\mu}}\,.$$

Se obțin valori nule ale amplitudinii adimensionale $\frac{|A|}{x_{st}}$ pentru:

$$u''_{1.2}=\sqrt{\frac{(r+\mu+\mu r)\mp\sqrt{(r+\mu+\mu r)^2-4\mu r(1+\mu\cos^2\alpha)}}{2\mu(1+\mu\cos^2\alpha)}}\,.$$

Față de pulsațiile de rezonanță, pulsațiile u' și u'' sînt situate astfel:

$$u_{2n}<u'<u_{3n}\,;$$

$$u_{1n}<u_1''<u_{2n}$$

$$u_{2n}<u_2''<u_{3n}.$$

3. Interpretarea rezultatelor

Pe baza expresiilor (6) ale amplitudinilor adimensionale s-au trasat diagramele de variație în funcție de u ale lui $\frac{A}{x_{st}}$, $\frac{B}{x_{st}}$, $\frac{C}{x_{st}}$ pentru $r=\mu=1$. Din examinarea acestor diagrame, reprezentate în figura 3, rezultă următoarele:

— vibrațiile în direcțiile x și y au trei pulsații de rezonanță distincte, iar vibrația în direcția s are numai două pulsații de rezonanță (valorile extreme ale pulsațiilor pentru direcțiile x și y);

— pulsațiile de rezonanță împart toată gama de pulsații în patru zone: o primă zonă prerezonanță, două zone interrezonanță și o zonă postrezonanță. Se remarcă faptul că cea de a doua zonă interrezonanță are o lățime mult mai mare ca prima; pentru cazul din figura 3, raportul lor este 10: 1;

— vibrațiile de pe cele trei direcții pot fi în fază sau în opoziție de fază, după cum amplitudinile corespunzătoare au același semn sau semne contrare pe diagramele din figura 3;

— amplitudinea A se anulează de două ori, ducînd la modificări ale defazajului vibrațiilor în interiorul celor două zone interrezonanță.

Dacă în locul valorilor r și μ utilizate se folosesc alte valori, diagramele din figura 3 se modifică în ceea ce privește pulsațiile de rezonanță, pulsațiile care-l anulează pe A etc., alura lor păstrîndu-se însă.

Influența variațiilor lui r și μ asupra pulsațiilor de rezonanță a fost reprezentată în figura 4, unde curbele au fost trasate pe baza expresiilor (7).

Din examinarea figurii 4 se desprind următoarele concluzii:

— toate cele trei pulsații de rezonanță depind de μ; efectul lui r influențează numai pulsațiile extreme;

— pulsația de rezonanță inferioară u_{1n} scade continuu cu creșterea lui μ; variația este mai accentuată pentru valori $\mu < 1$. În ceea ce privește influența lui r, ea nu este deosebit de importantă asupra acestei pulsații, totuși creșterea valorilor lui r duce la obținerea unor valori mai mari ale pulsației de rezonanță u_{1n};

— pulsația de rezonanță u_{2n} nu depinde de r. Creșterea lui μ duce la o scădere continuă a valorilor lui u_{2n};

— pulsația de rezonanță u_{3n} scade continuu cu creșterea lui μ, variația fiind mult mai accentuată pe intervalul $0 < \mu \leqslant r$. Influența lui r asupra acestei pulsații este mult mai mare ca în cazul lui u_{1n}; pentru valori mai mici ale lui r se obține o variație mai lentă a lui u_{3n} la valori mari ale lui μ;

— în ceea ce privește prima zonă interrezonanță, definită de $u_{1n} < u < u_{2n}$, creșterea lui r duce la micșorarea acestei zone; influența lui r este mai mare pentru valorile sale mici;

— a doua zonă interrezonanță, avînd o lățime mult mai mare ca prima, este definită de $u_{2n} < u < u_{3n}$. Asupra lățimii acestei zone se poate acționa, în primul rînd, prin parametrul r, și anume pentru valori mai mari ale lui r obținîndu-se o creștere destul de mare a acestei zone. În ceea ce privește influența lui μ, creșterea lui duce la îngustarea intervalului interrezonanță, cu efecte importante în intervalul de valori definit de $0 < \mu \leqslant r$. După această valoare a lui μ, creșterea valorilor sale nu mai duce la modificări mari ale intervalului interrezonanță considerat.

Pentru stabilirea pulsației de lucru a mașinii, trebuie să se țină seama atît de cerințe tehnologice (direcția de mișcare și amplitudinea mișcării organului de lucru), cît și de cerințe de rezistență, în primul rînd a elementelor elastice de legătură. Din punctul de vedere al rezistenței, trebuie ca forțele de inerție, ce se transmit prin intermediul arcurilor lamelare de legătură dintre cele două mase și care le solicită la flambaj, să aibă valori cît mai reduse. Pentru aceasta, este necesar, cum se va vedea, ca vibrațiile pe direcțiile

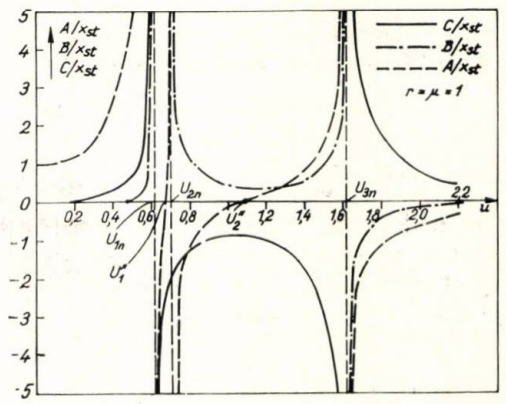


Fig. 3.

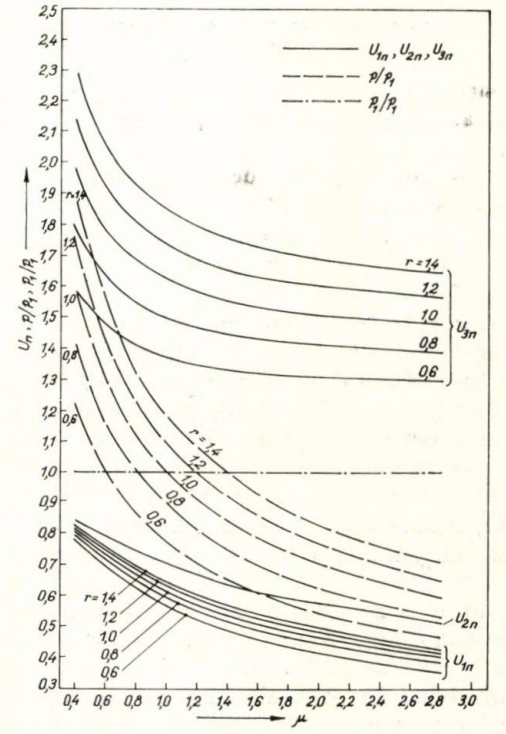


Fig. 4.

x și y să fie în fază. Zonele de pulsații care corespund acestei condiții sînt:

— zona de pulsații prerezonanță definită de $0 < u < u_{1n}$ (fig. 5, *a*). Această zonă nu este indicat a fi utilizată, din cauza pulsațiilor de lucru mici;

— o porțiune a primei zone interrezonanță definită de $u_{1n} < u < u_1''$ (u_1'' este pulsația inferioară care dă $A = 0$). Această situație, pentru care amplitudinile sînt prezentate în figura 5, *b*, nu poate fi folosită, din cauza intervalului foarte îngust de pulsații care corespund condiției impuse;

— intervalul din a doua zonă interrezonanță, definit de $u_2'' < u < u_{3n}$ (u_2'' este pulsația superioară care dă $A = 0$). Acest interval de pulsații, pentru care amplitudinile sînt prezentate în figura 5, *c*, se recomandă a fi utilizat, deoarece este suficient de larg;

— zona postrezonanță definită de $u > u_{3n}$, pentru care situația amplitudinilor este redată în figura 5, *d*.

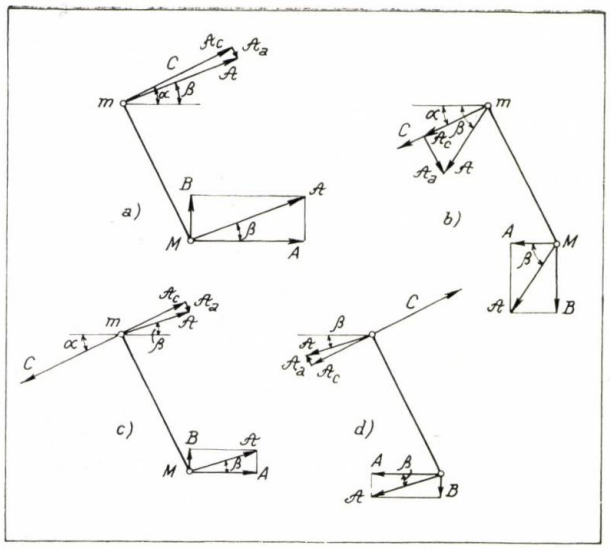


Fig. 5.

În situațiile prezentate, în care componentele A și B ale amplitudinii $\mathcal{A}$ sînt în fază, traiectoria rectilinie a mișcării ramei M și traiectoria rectilinie relativă a mișcării organului de lucru m pot fi aduse aproape una de cealaltă ($\beta \to \alpha$). În acest caz, componenta $\mathcal{A}_a$, de-a lungul arcurilor lamelare de legătură, a amplitudinii $\mathcal{A}$ a ramei tinde către zero (valori minime ale forțelor de inerție pe direcția organelor de legătură), astfel că amplitudinea absolută a organului de lucru, pentru $\alpha \approx \beta$, se obține din compunerea amplitudinii C și componentei $\mathcal{A}_c$. Cazul cel mai avantajos, $\alpha = \beta$, reprezintă o situație limită care, din expresiile (8), indică funcționarea sistemului în regim de rezonanță. În cazul unei amortizări foarte mici, funcționarea în regim de rezonanță nu este posibilă, deoarece ar conduce la distrugerea mașinii.

Din cele arătate pînă acum, rezultă că mașina vibratoare poate lucra cu pulsații perturbatoare, situate în două zone, de o parte și de alta a pulsației de rezonanță u_{3n}. Această pulsație variază foarte lent în funcție de μ (în special pentru $\mu > r$), ceea ce contribuie la o stabilitate bună a mișcării sistemului pentru variații mici ale lui μ, care pot apărea în timpul funcționării transportorului sau sitei vibrante.

În figura 6 au fost reprezentate variațiile în funcție de u ale rapoartelor amplitudinilor: $\frac{A}{B} = \operatorname{ctg}\beta$ și $\frac{C}{B}$. Curbele au fost trasate pe baza relațiilor (8), pentru un r dat (în fig. 6, $r = 1$) și o serie de valori ale lui μ. S-a ales acest mod de construcție a diagramelor, deoarece corespunde situației reale de funcționare a mașinii: r este o mărime constructivă care nu variază în timpul funcționării, în timp ce μ poate varia prin modificarea cantității de material de pe organul de lucru.

În partea dreaptă a diagramei, în care s-a prezentat $\frac{C}{B}(u)$, se observă că pentru toate curbele $\frac{C}{B}(u)_{u=1} = -2{,}35$. Pentru valori $u > 1$, se observă o variație lentă a lui $\frac{C}{B}(u)$, față de valorile pentru care $u < 1$. Variația este cu atît mai lentă, cu cît μ este mai mare.

În partea stîngă a diagramei au fost trasate, în aceleași condiții ca și pentru partea dreaptă, curbele $\frac{A}{B}(u)$. Se observă și aici o variație mult mai lentă a lui $\frac{A}{B}(u)$ pentru valori mari ale lui μ. Zonele din care se poate alege pulsația perturbatoare u se află deasupra valorilor care rezultă din intersecția acestor curbe cu verticala $\frac{A}{B} = 0$. Intersecția verticalei $\frac{A}{B} = \operatorname{ctg}\beta$ cu curbele $\frac{A}{B}(u)$ se face pentru valori $u = u_{3n}$.

Considerînd o centrare bună a mașinii și o alimentare continuă, fără variații bruște a cantității de material (variații foarte mici ale lui μ), zona critică de pulsații poate fi delimitată, de exemplu, alegînd pulsații perturbatoare cu valori pînă la 95% și peste 105% din pulsația de rezonanță u_{3n}.

În acest mod, se alege regimul de lucru pentru un u dat, obținîndu-se printr-o linie orizontală de legătură între curbele μ = const. din partea stîngă și din partea dreaptă a diagramei, valorile corespunzătoare ale rapoartelor amplitudinilor. În figura 6 este considerat un exemplu pentru $\mu = 0{,}6$.

4. Concluzii

Pe baza celor arătate, pulsația de rezonanță se alege din cele două zone adiacente pulsației de rezonanță u_{3n}. Variațiile lui μ în timpul funcționării mașinii duc la modificarea valorii lui u_{3n} și, de aici, pericolul deplasării pulsației perturbatoare în zona critică. Din această cauză, alegerea parametrilor r și μ trebuie să se facă ținînd seama de o serie de cerințe:

— o modificare cît mai mică a lui u_{3n} în funcție de μ. Pentru aceasta, convin valori mai mari ale lui μ și valori mai mici ale lui r;

— o lățime cît mai mare a intervalului delimitat de frecvențele de rezonanță u_{2n} și u_{3n}. Din acest punct de vedere, convin valori mai mari ale lui r;

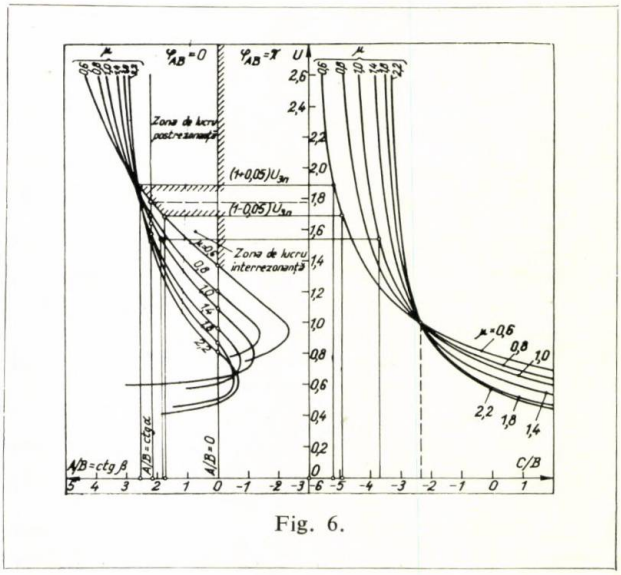


Fig. 6.

— zona convenabilă din regimul interrezonanţă să fie cît mai mare. Pentru aceasta trebuie ca pulsaţia u''_2, care-l anulează pe A, să împartă intervalul u_{2n} — u_{3n} într-un raport $\gamma = \dfrac{u_{3n} - u''_2}{u''_2 - u_{2n}}$ cît mai mare. Din figura 7 se observă că, din acest punct de vedere convin valori r mici;

— în ceea ce priveşte mărimea amplitudinii relative C a organului de lucru, din figura 8, *a* şi *b* se văd influenţele lui μ şi r asupra curbelor $\dfrac{C}{x_{st}}$ (u). Din diagramă se observă că, pentru valori mai mici ale lui r (μ fiind dat), se obţin valori mai mari pentru $\dfrac{C}{x_{st}}$. Variaţia lui μ (r fiind dat) contribuie la deplasarea pulsaţiilor de rezonanţă, influenţa lui asupra valorii amplitudinii $\dfrac{C}{x_{st}}$ fiind foarte redusă;

— curba $\dfrac{C}{x_{st}}$ trebuie să aibă o pantă cît mai lină în vecinătatea pulsaţiei de rezonanţă u_{3n} (pentru regimul interrezonanţă). Pentru aceasta trebuie ca pulsaţia u', care dă minimul lui $\dfrac{C}{x_{st}}$, să fie cît mai departe de u_{3n}. În acest sens, în figura 9 este redată variaţia raportului $\delta = \dfrac{u_{3n} - u'}{u' - u_{2n}}$, în care pulsaţia u' împarte intervalul $u_{2n} - u_{3n}$. Deoarece acest raport trebuie să fie cît mai mare, se observă că sînt indicate valori mai mari pentru r şi μ. La valori mai mari ale lui μ, influenţa creşterii lui r este mai puţin accentuată.

În concluzie, alegerea parametrilor r şi μ se face în interdependenţă, astfel încît să se realizeze un compromis convenabil scopului căruia îi este destinată maşina vibratoare respectivă.

Exemplu de calcul

Se va considera, în prima aproximaţie, că greutatea materialului destinat transportului sau cernerii, aflat la un moment dat pe organul de lucru, este neglijabilă în raport cu greutatea organului de lucru.

Pentru parametrii μ şi r se aleg valorile: $\mu = 1$ (valoare frecvent utilizată în practică) şi $r = 1$. În alegerea parametrului r s-a ţinut seama de faptul că pentru $\mu = 1$ stabilitatea mişcării sistemului în jurul pulsaţiei u_{3n} creşte pentru valori mai mari ale lui r.

Forţa excitatoare este produsă de două discuri cu mase excentrice antrenate de un motor electric cu turaţia $n = 1500$ rot/min. Considerînd masa excentrică m_0 şi excentricitatea e (în lucrare nu este discutată în detaliu această situaţie, ea fiind inclusă într-o lucrare viitoare), valoarea amplitudinii forţei excitatoare $F_0 = m_0 e\,\omega^2$ este constantă pentru regimul de funcţionare stabil, aşa cum s-a presupus în paragrafele anterioare.

Cu valorile μ şi r alese, pulsaţia de rezonanţă este (7):

$$u_{3n} = 1{,}62.$$

Deoarece nu s-a ţinut seama de masa materialului de pe organul de lucru, se consideră pulsaţia excitatoare:

$$u = 0{,}9\ u_{3n} = 1{,}47.$$

Rezultă o valoare în cadrul zonei de lucru interrezonanţă, care este limitată inferior de u''_2, a cărui valoare este $u''_2 = 1{,}09$ (după expresia dată în paragraful 3).

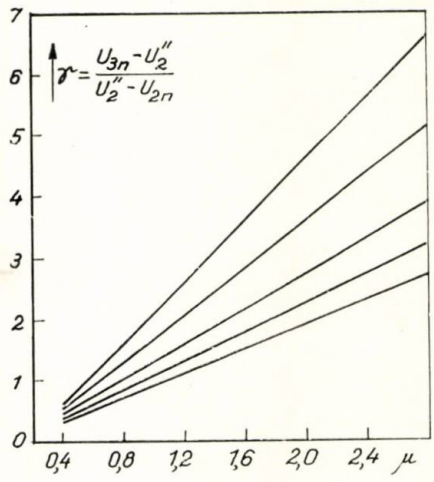
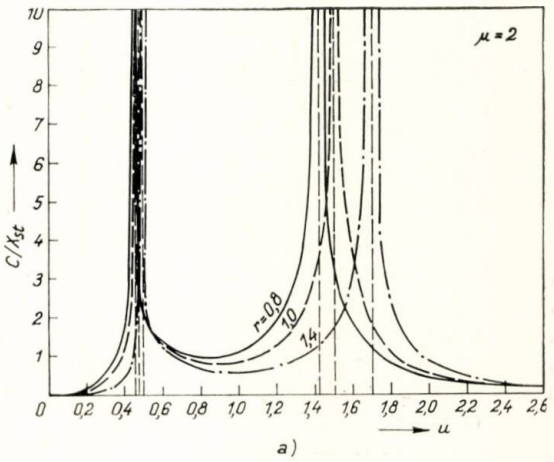


Fig. 7.



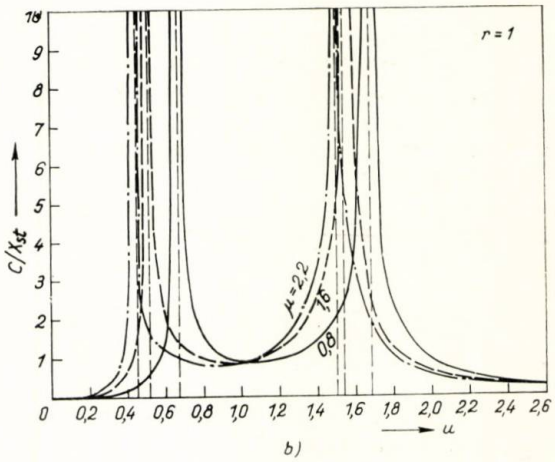


Fig. 8.

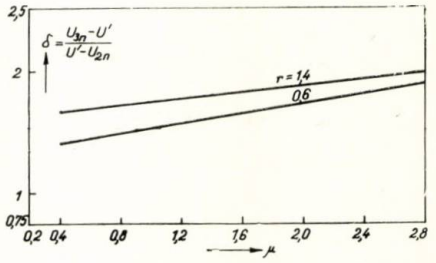


Fig. 9.

Pulsația excitatoare este:

$$\omega = \frac{\pi n}{30} = 50\pi \ s^{-1}.$$

Valoarea sa adimensională, calculată anterior, se mai poate scrie:

$$1{,}47 = \frac{\omega}{p_1},$$

de unde:

$$p_1 = 107 \ s^{-1}.$$

Se consideră pentru masele organului de lucru și ale ramei, valorile $m = M = 150$ kg. Cu aceste valori rezultă:

$$k_1 = Mp_1^2 = 1\,710 \text{ daN/cm};$$
$$k = rk_1 = 1\,710 \text{ daN/cm}.$$

Rapoartele amplitudinilor, utilizînd figura 6, sînt:

$$\frac{A}{B} = 1{,}85; \frac{C}{B} = -3{,}7.$$

În continuare, calculul cuprinde dimensionarea arcurilor pe criterii de rezistență a materialelor, calculul valorilor efective ale amplitudinilor de lucru după alegerea maselor excentrice și excentricității etc. În final, se va face o verificare, luînd în considerație cantitatea de material de pe organul de lucru.

Notații utilizate

m — masa organului de lucru (sită, jghiab) și a materialului aflat pe el la un moment dat;
M — masa ramei (masa intermediară);
k — constanta elastică a arcurilor de legătură dintre organul de lucru și ramă;
k_1 — constanta elastică longitudinală a arcurilor elicoidale de sprijin ale ramei;
k_{1t} — constanta elastică transversală a arcurilor elicoidale ale ramei;
H — înălțimea arcului de sprijin al ramei, precomprimat de greutatea proprie a sistemului;
D — diametrul mediu al spirei arcului de sprijin al ramei;
F_0 — amplitudinea forței perturbatoare;
ω — pulsația perturbatoare;
x, y — elongațiile longitudinală și transversală ale ramei;
s — elongația relativă a organului de lucru;
A, B — componentele longitudinală și transversală ale amplitudinii ramei;
C — amplitudinea mișcării relative a organului de lucru;
x_{st} — deformația statică în direcția transversală a arcurilor de sprijin ale ramei precomprimate longitudinal, corespunzătoare forței F_0;
p, p_1 — pulsații proprii corespunzătoare arcurilor de constante elastice k și k_1;
$\mu = \frac{m}{M}$, $r = \frac{k}{k_1}$, $u = \frac{\omega}{p_1}$, $\frac{A}{x_{st}}$, $\frac{B}{x_{st}}$, $\frac{C}{x_{st}}$ — notații adimensionale.

Bibliografie

1. Axt, W. Bauformen und Einsatzbeispiele von Schwingrinnen und Schwingsieben, Aufbereitungstechnik, **8**, nr. 3, 1967, p. 138—145.
2. Wehmeier, K. H. Schwingförderrinnen- Eine Systematik der Bauformen und ihrer Eigenarten, Fördern und Heben, nr. 3, 1964, p. 155—161.
3. Munteanu, M. Unele probleme ale dinamicii sitelor vibratoare monomasice acționate prin volant cu excentric, Construcția de mașini, **21**, nr. 1, 1969, p. 7—13.
4. Düring, K. Berechnung der Amplituden von elektrodinamischen Förderrinnen mit gerichteten Schwigungen, Fördern und Heben, nr. 10, 1963, p. 747—751.
5. Thelen, G. Beitrag zur dynamischen Berechnung von überkritisch abgestimmten Schwingförderern mit Unwuchtantrieb, Hebezeuge und Fördermittel, **9**, nr. 12, 1969, p. 357—362.
6. Bykhovsky, I. Fundamentals of Vibration Engineering, Mir Publishers, Moscow, 1972.

BREVET nr. 54 054

Dosar OSIM nr. 56 880
Data înregistrării: 31.V.1968
Data publicării: 10.III.1972
Inventator: prof. dr. **Petre Vancea**

C.I.B.: A 61 k, 1/100
Cl.: 30 h, 2/04
C.Z.U.: 615.34
615.12
Titular: Fabrica de medicamente „Biofarm"—București

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA UNUI EXTRACT TOTAL DE OCHI

Extractul total de ochi obținut din ochi de bovine este destinat terapeuticii oftalmologice și ca stimulent general.

Sînt demult cunoscute procedee și extracte de țesuturi (ficat, pancreas) cu acțiune limitată sau ca factori terapeutici nespecifici (extractul de placentă). În terapia oculară a fost încercat și obținut un extract din globi oculari prin extracție alcoolică, concentrarea și evaporarea la sec, dizolvarea reziduului în apă și condiționarea soluției limpezi la 1 ml/g de globi prelucrați.

Față de procedeele cunoscute, invenția se referă la un procedeu îmbunătățit de obținere a extractului total de ochi prin aceea că folosește spălarea globilor oculari cu apă mertiolată 1/10 000 pentru înlăturarea încărcăturii bacteriene, urmată de autoliză timp de 4 zile la temperatura de 0—4°C, extracție alcoolică sub agitare mecanică, repaus, filtrare la teasc, apoi prin pînză deasă și hîrtie de filtru; extractul se concentrează parțial și se supune clarificării cu celită la temperatura de 90—100°C pînă la sec, iar extractul uscat este dizolvat în apă, controlat asupra absenței albuminelor, filtrat și condiționat la echivalentul de 1 ml extract pe gramul de tocătură.

Produsul obținut este un activator al proceselor biologice și un stimulent general îmbunătățit, sporind rezistența față de agenții patogeni și contribuind la vindecarea bolilor oculare.

R. I. Iatan

ASPECTE ALE CIURUIRII PRIN ALUNECARE, PE SITELE DIN ȚESĂTURĂ

Ciuruirea este o operație foarte importantă în multe din tehnologii. Importanța ei este în continuă creștere, fiind impusă de cerințele tot mai pretențioase ale consumatorilor, privind calitatea fracțiunii fine, de care depinde economicitatea operațiilor ulterioare ciuruirii. Cum dorința constructorilor, pe de o parte, și a utilizatorilor de ciururi, pe de alta, este ca aceste mașini să funcționeze cu un randament de ciuruire cît mai ridicat, este imperios necesar a fi depistate și înlăturate toate cauzele care ar duce la micșorarea acestui indicator de apreciere a calității clasării.

În cazul ciuruirii cu alunecare, metodă la care ne referim în această lucrare, una dintre numeroasele cauze care pot influența negativ calitatea acestei operații este valoarea prea mare a vitezei de „alunecare" a materialului pe suprafața țesăturii, situație în care posibilitatea granulelor de a trece în fracțiunea utilă este mult îngreuiată.

În cele ce urmează se va determina valoarea vitezei necesare de trecere a granulelor prin ochiurile sitei. Pentru aceasta, trebuie să se țină seama de ondularea sîrmei în împletitură, a cărei influență asupra ciuruirii este foarte importantă, așa cum se va observa, de altfel, în continuare. Modul de ondulare a sîrmei în țesătură este arătat în figura 1 unde este prezentat un ochi al sitei.

Se va determina, mai departe, valoarea vitezei relative dintre o granulă izolată, de formă sferică, și sita însăși (fig. 2).

Coordonatele centrului O_1 al granulei, în sistemul de referință considerat (xOy), și avînd în vedere ondularea sîrmei în țesătură, sînt:

$$x_1 = (l + d)\cos\varphi - \left(h + h_1 - \frac{1}{2}d\right)\sin\varphi;$$

$$y_1 = (l + d)\sin\varphi + \left(h + h_1 - \frac{1}{2}d\right)\cos\varphi - \frac{1}{2}(d + d_p), \quad (1)$$

unde:

$$h = \frac{1}{2}df(z); \quad (2)$$

$$h_1 = \frac{1}{2}d_p + h; \quad (3)$$

$$f(z) = 1 + \cos\frac{\pi z}{l_1 + d}, \quad (4)$$

și în care $^1/_2\,(d + d_p) \leqslant z \leqslant (l_1 + d) - {}^1/_2\,(d + d_p)$.

În aceste relații s-au utilizat notațiile:

l — deschiderea ochiului, în direcția de deplasare a materialului poligranular (pentru ochiul pătrat $l = l_1$), mm;

d — dimensiunea sîrmei din bătătură (în general, egală cu cea a urzelii), mm;

d_p — dimensiunea particulelor, considerate de formă sferică, mm;

φ — unghiul de înclinare a sitei față de orizontală;

z — variabilă pe lățimea ochiului, mm.

Valoarea vitezei pe care trebuie să o aibă granula, pentru a ajunge să aibă centrul în O_1, menționat anterior (fig. 2), se poate calcula cu formula (în acest caz, și mai departe, se neglijează frecarea particulei cu aerul):

$$v_{AB} = C_1 \cdot l^{0,5}, \quad (5)$$

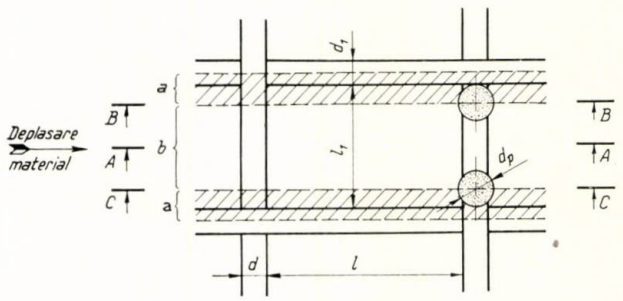


Fig. 1. Ochiul unei site din țesătură.

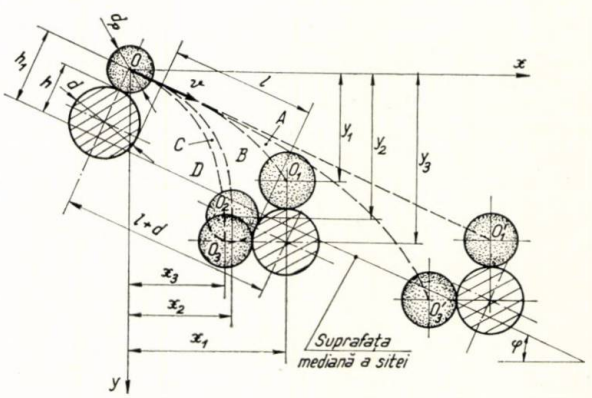


Fig. 2. La stabilirea relațiilor de calcul al vitezelor-limită interzonale.

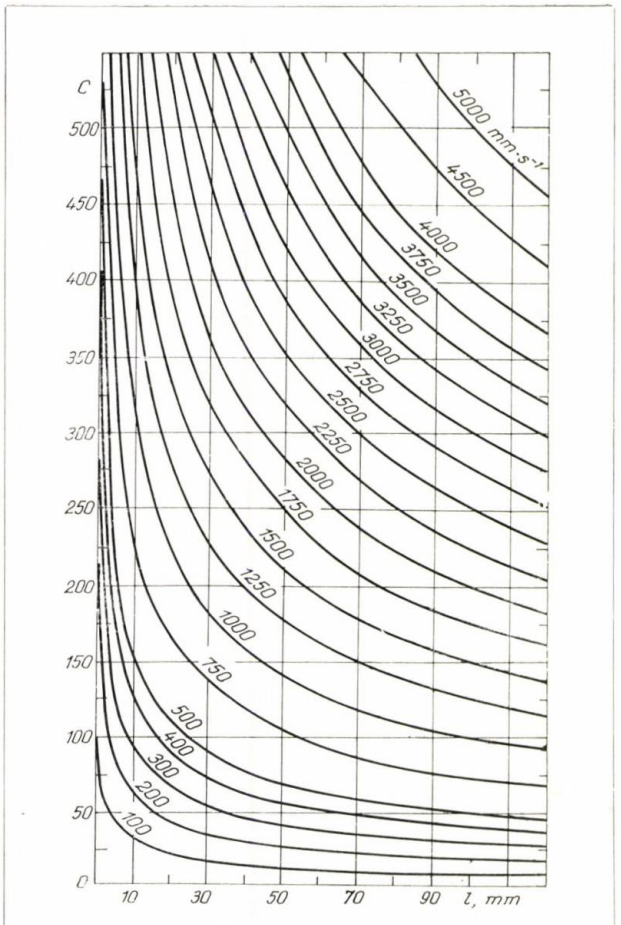


Fig. 3. Reprezentarea grafică a valorii vitezei de transport al materialului granular pe sită.

unde coeficientul de viteză C_1 are expresia:

$$C_1 = \left[1 + \frac{d}{l} - \left(\frac{h}{l} + \frac{h_1}{l} - \frac{1}{2}\cdot\frac{d}{l}\right) \operatorname{tg} \varphi\right] \times \left[\frac{g \cos \varphi}{2\left(\frac{h}{l} + \frac{h_1}{l}\right) - \frac{d}{l} - \left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right) \cos \varphi}\right]^{0,5}, \quad (6)$$

în care s-a notat cu g mărimea accelerației gravitaționale, mms^{-2}.

Drumul străbătut de granulă pentru a ajunge cu centrul în O_1 reprezintă limita inferioară a zonei separării imposibile (A), referindu-ne la ochiul luat în discuție. În aceeași ordine de idei se mai deosebesc (fig. 2): B^* — zona intermediară; C^* — zona separării posibile (nulă pentru $\varphi = 0°$); D — zona separării sigure.

Poziția centrului O_2 al granulei, în sistemul de referință xOy, este determinată prin coordonatele:

$$x_2 = (l + d)\cdot\cos \varphi - \frac{1}{2}(d + d_p) \cos \varphi - \left(h + h_1 - \frac{1}{2} d\right) \sin \varphi; \quad (7)$$

$$y_2 = (l + d) \sin \varphi - \frac{1}{2}(d + d_p) \sin \varphi + \left(h + h_1 - \frac{1}{2} d\right) \cos \varphi,$$

iar viteza necesară a particulei pentru a ajunge în această poziție este :

$$v_{BC} = C_2 \cdot l^{0,5}, \quad (8)$$

unde:

$$C_2 = \left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{d}{l} - \frac{d_p}{l}\right) - \left(\frac{h}{l} + \frac{h_1}{l} - \frac{1}{2}\cdot\frac{d}{l}\right) \operatorname{tg} \varphi\right] \times \left[\frac{g \cos \varphi}{2\left(\frac{h}{l} + \frac{h_1}{l}\right) - \frac{d}{l}}\right]^{0,5}. \quad (9)$$

Se redau coordonatele centrului O_3:

$$x_3 = (l + d) \cos \varphi - \frac{1}{2}(d + d_p) - \left(h + h_1 - \frac{1}{2} d\right) \sin \varphi;$$

$$y_3 = (l + d) \sin \varphi + \left(h + h_1 - \frac{1}{2} d\right) \cos \varphi. \quad (10)$$

Valoarea vitezei relative de transport al granulei, necesară pentru străbaterea traiectoriei ce delimitează limita superioară a zonei separării sigure, va fi determinată cu formula:

$$v_{CD} = C_3 \cdot l^{0,5}, \quad (11)$$

unde valoarea coeficientului de viteză C_3 se obține din expresia:

$$C_3 = 1 + \frac{d}{l} - \frac{1}{2}\left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right)\cdot\frac{1}{\cos \varphi} - \left(\frac{h}{l} + \frac{h_1}{l} - \frac{1}{2}\cdot\frac{d}{l}\right) \operatorname{tg} \varphi\Big] \times \left[\frac{g \cos \varphi}{2\left(\frac{h}{l} + \frac{h_1}{l} - \frac{1}{2}\cdot\frac{d}{l}\right) + \left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right) \sin \varphi}\right]^{0,5}. \quad (12)$$

Valorile vitezelor v_{AB}, v_{BC} și v_{CD} pot fi determinate pe cale grafică, din figura 3, în funcție de mărimea ochiurilor sitei utilizate și valorile coeficienților de viteză corespunzători.

Profilul vitezelor pe lățimea ochiului, în cazul deplasării materialului granular în lungul sitei

Datorită ondulării sîrmei în împletitură, valoarea vitezei granulelor, necesară pentru a trece în fracțiunea fină, nu este aceeași pe întreaga lățime a ochiului. Ea este mai mică atunci cînd granula se află în secțiunea $B - B$ (fig. 1) și trebuie să aibă valori din ce în ce mai mari spre secțiunea $C - C$. Pentru determinarea vitezelor particulei de o anumită dimensiune, în cele două secțiuni menționate, se introduce în relațiile (2), (3), (4), respectiv (6), (7), (9), (10), (12), valoarea corespunzătoare a funcției $f(z)$ [pentru secțiunea $B - B$, $z = {}^1/_2(d + d_p)$, iar pentru secțiunea $C - C$, $z = -{}^1/_2(d + d_p)$].

Se relevă, totodată, că particulele ce străbat ochiul considerat, în secțiunea $B - B$, au șanse de a trece în fracțiunea fină la o valoare a vitezei de transport mai mare decît cea care se determină cu relația

* Mărimea zonei B scade o dată cu creșterea înclinării sitei față de orizontală, pe cînd cea a zonei C crește, și invers.

Tabela 1

EXPRESIILE COORDONATELOR PUNCTELOR O_1, O_2, O_3 ŞI ALE COEFICIENŢILOR DE VITEZĂ, CARACTERISTICE SECŢIUNII $A - A$ (fig. 1)

Coordonate	Nr. relaţiei	Coeficienţi de viteză	Nr. relaţie
$x_1 = (l + d)\cos\varphi - \frac{1}{2}(d + d_p)\sin\varphi;$ $y_1 = (l + d)\sin\varphi - \frac{1}{2}(d + d_p)(1 - \cos\varphi).$	(13)	$C_1 = \left[1 + \frac{d}{l} - \frac{1}{2}\left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right)\operatorname{tg}\varphi\right] \cdot \left[\frac{g\cos\varphi}{\left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right)(1 - \cos\varphi)}\right]^{0,5}$	(14)
$x_2 = (l + d)\cos\varphi - \frac{1}{2}(d + d_p)(\sin\varphi + \cos\varphi);$ $y_2 = (l + d)\sin\varphi - \frac{1}{2}(d + d_p)(\sin\varphi - \cos\varphi).$	(15)	$C_2 = \left[1 + \frac{d}{l} - \frac{1}{2}\left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right)(1 + \operatorname{tg}\varphi)\right] \cdot \left(\frac{g\cos\varphi}{\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}}\right)^{0,5}$	(16)
$x_3 = (l + d)\cos\varphi - \frac{1}{2}(d + d_p)(1 + \sin\varphi);$ $y_3 = (l + d)\sin\varphi + \frac{1}{2}(d + d_p)\cos\varphi.$	(17)	$C_3 = \left[1 + \frac{d}{l} - \frac{1}{2}\left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right)\left(\frac{1}{\cos\varphi} + \operatorname{tg}\varphi\right)\right] \cdot \left[\frac{g\cos\varphi}{\left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right)(1 + \sin\varphi)}\right]^{0,5}$	(18)

(5), dar prin ochiul următor. Această posibilitate de a trece, totuşi, în fracţiunea fină, evident mai mare pentru particulele de dimensiune mai mică decît a ochiului sitei, scade, însă, o dată cu deplasarea secţiunii curente de la $B - B$ către $A - A$ (fig. 1). Spre deosebire de zona dintre secţiunile $A - A$ şi $B - B$, între secţiunile $A - A$ şi $C - C$, datorită influenţei pozitive a ondulării sîrmei, probabilitatea granulelor de a trece prin ochiurile sitei este mai mare, la valori din ce în ce mai ridicate ale vitezei relative (spre secţiunea $C - C$). Aşa cum se poate uşor constata, este foarte dificil a se determina, pentru cazul general, valoarea vitezelor de transport în secţiunile $B - B$, $C - C$ şi cu atît mai mult în alte secţiuni intermediare. Pentru un anumit caz, însă, nu se ridică probleme deosebite.

În secţiunea $A - A$ (fig. 1), greutăţile menţionate anterior dispar, astfel încît obţinerea valorilor vitezelor interzonale este mult uşurată. În tabela 1 sînt prezentate expresiile coordonatelor punctelor $O_{1,2,3}$ (fig. 2) şi ale coeficienţilor de viteză $C_{1,2,3}$, pentru secţiunea menţionată.

Mărimea coeficientului de viteză C_1 poate fi determinată şi pe cale grafică, prin utilizarea reprezentării spaţiale din figura 4 pe baza relaţiei (14), în funcţie de valoarea rapoartelor adimensionale d/l, d_p/l, respectiv înclinarea sitei.

Pentru exemplificarea celor prezentate în figurile 5, 6 şi 7 sînt redate curbele de variaţie a valorilor vitezelor interzonale, pe lăţimea unui ochi de sită 10 STAS 1 077—67. Variaţia cea mai puternică o are viteza interzonală v_{AB} (fig. 5), ce tinde asimptotic către $z_{1,a}$, valoare calculată pe baza formulei:

$$z_{1,a} = \frac{1}{\pi}(l_1 + d)\left[\pi - \text{arc}\cos\frac{1}{2}\left(1 + \frac{d_p}{d}\right)(1 - \cos\varphi)\right], \quad (19)$$

obţinută prin anularea numitorului coeficientului de viteză C_1 (6) şi avînd în vedere relaţiile (2), (3), (4). Aşa cum se poate constata, mărimea cotei $z_{1,a}$ depinde de caracteristicile geometrice şi înclinarea sitelor, pe de o parte, şi de dimensiunea granulelor, pe de alta (fig. 5).

În mod similar se obţin asimptotele la graficele vitezelor v_{BC} şi v_{CD}:

$$z_{2,a} = \frac{1}{\pi}(l_1 + d)\left[\pi - \text{arc}\cos\frac{1}{2}\left(1 + \frac{d_p}{d}\right)\right]; \quad (20)$$

$$z_{3,a} = \frac{1}{\pi}(l_1 + d)\left[\pi - \text{arc}\cos\frac{1}{2}\left(1 + \frac{d_p}{d}\right)1 + \sin\varphi)\right], \quad (21)$$

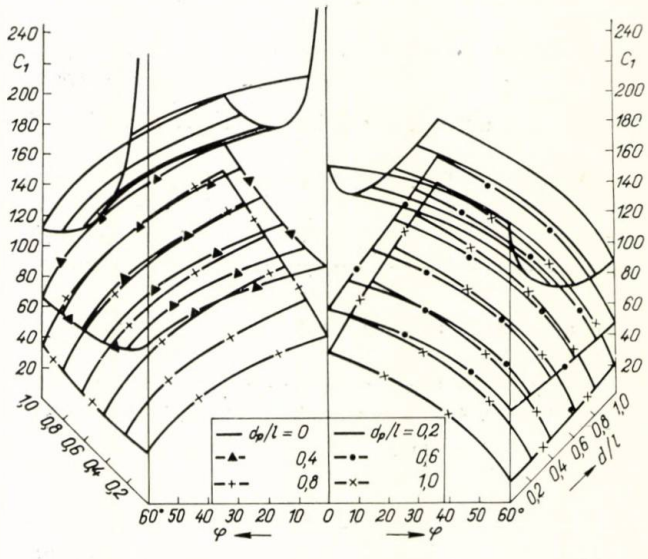


Fig. 4. Reprezentarea grafică a valorii coeficientului de viteză C_1, pe baza relaţiei (14), în funcţie de valoarea rapoartelor adimensionale d/l, d_p/l şi a unghiului φ.

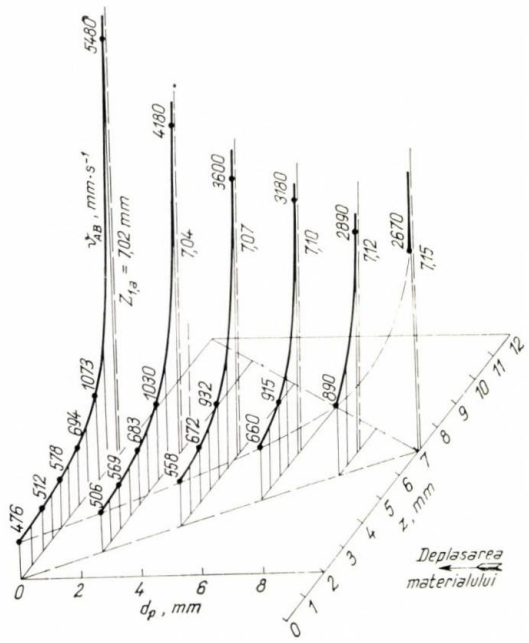


Fig. 5. Curbele de variație a valorilor vitezelor v_{AB}, pentru granule de 0, 2, 4, 6, 8 și 10 mm, pe lățimea unui ochi de sită 10 STAS 1077—67 ($\varphi = 10°$).

unde pentru:

$$0 \leqslant d_p/d \leqslant 1; \qquad z_{2,a} = \left(\frac{2}{3} \cdots 1\right)(l_1 + d), \tag{22}$$

respectiv:

$$\varphi = 0; \qquad z_{2,a} = z_{3,a}. \tag{23}$$

Utilizarea suprafeței efective a ochiurilor sitei

În timpul cernerii se constată că suprafața efectivă a ochiului este folosită cu atît mai puțin, cu cît mărimea particulelor este mai apropiată de „dimensiunea critică" (d_p = deschiderea minimă a ochiului). Acest lucru reiese clar și din analiza figurilor 1, 5, 6 și 7.

Coeficientul de utilizare a suprafeței ochiului, ε, exprimat ca raport între aria efectivă de trecere a granulelor și zona de influență, se poate calcula cu formula:

$$\varepsilon = \frac{\left(\mu - \frac{d_p}{l}\right)\left[1 + (1-\eta)\frac{d}{l_1} - \eta\frac{d_p}{l_1}\right]}{\left(1 + \frac{d}{l}\right)\left(1 + \frac{d}{l_1}\right)}, \tag{24}$$

pentru sitele cu ochiuri dreptunghiulare, și:

$$\varepsilon = \frac{\left(\mu - \frac{d_p}{l}\right)\left[1 + (1-\eta)\frac{d}{l} - \eta\frac{d_p}{l}\right]}{\left(1 + \frac{d}{l}\right)^2}, \tag{25}$$

pentru sitele cu ochiuri pătrate.

În aceste relații μ și η sînt coeficienți de probabilitate ai trecerii în fracțiunea fină a granulelor ce se ciocnesc de sîrma ce delimitează ochiul considerat. Valorile acestor coeficienți sînt condiționate de o multitudine de factori, printre care: viteza de deplasare a granulelor, oscilațiile sitei și ale materialului granular, dimensiunea granulelor și a sîrmei de execuție etc. Valorile extreme ale acestora sînt:

$$\mu \in \left[1,\ 1 + \frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right] \tag{26}$$

$$\eta \in \left[\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\sin\varphi\right]. \tag{27}$$

Folosirea valorilor $\mu = 1$, respectiv $\eta = {}^1/_2$, conduce la obținerea valorii minime a coeficientului de utilizare a suprafeței ochiului. Valoarea maxim posibilă a coeficientului ε, pentru o anumită dimensiune a granulelor, se determină înlocuind în relațiile (24) și (25) celelalte două valori-limită ale lui μ și η.

Cum în realitate, însă, viteza de deplasare a materialului polidispers, cu oarecare aproximație, este aceeași pentru toate particulele ce vin în contact cu suprafața sitei, se reliefează, în continuare, faptul că utilizarea suprafeței efective a ochiurilor va fi mai mică decît cea exprimată cantitativ prin relațiile (24) și (25).

Astfel, dacă notăm cu v_r valoarea vitezei reale de transport și o comparăm cu valorile vitezelor teoretice, determinate cu ajutorul relațiilor (5), (8), (11) și completate de (6), (9), (12), se arată că particulele trec în fracțiunea fină pe lățimea ochiului pentru care $v_{AB} \geqslant v_r$, respectiv $v_{BC} \geqslant v_r$, respectiv $v_{CD} \geqslant v_r$. Expresia cotei z', pentru care valorile vitezelor reală și teoretică devin egale, se obține avîndu-se în vedere expresiile vitezelor respective și, în plus, relațiile (2), (3) și (4), astfel:

$$z' = \frac{1}{\pi}(l_1 + d)\ \arccos\left[F\left(l, d, \varphi, d_p, \frac{v_r^2}{gl\cos\varphi}\right)\right]. \tag{28}$$

Expresiile funcțiilor $F\left(l, d, \varphi, d_p, \frac{v_r^2}{gl\cos\varphi}\right)$, corespunzătoare granițelor dintre cele patru zone în care se poate afla o particulă în procesul cernerii, sînt

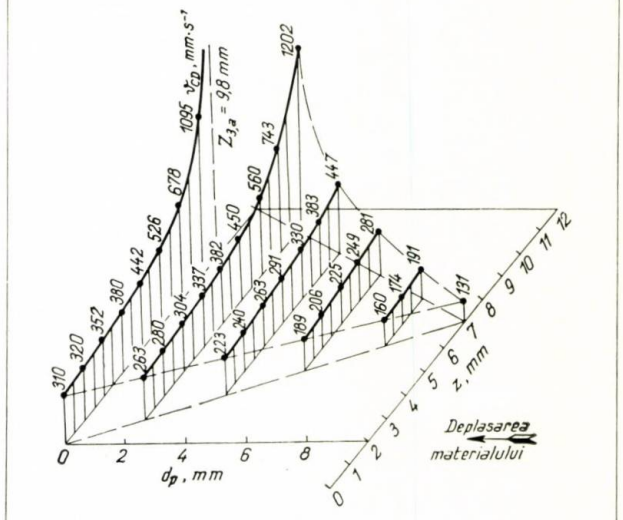


Fig. 6. Curbele de variație a valorilor vitezelor v_{BC}, pentru granule de 0, 2, 4, 6, 8 și 10 mm, pe lățimea unui ochi de sită 10 STAS 1077—67 ($\varphi = 10°$).

relativ complicate și nu sînt redate în continuare. Problema prezentată se poate rezolva mai simplu pe cale grafică, după obținerea, în prealabil, a profilurilor de viteze teoretice (fig. 5,6 și 7) și cunoscînd valoarea vitezei reale de transport, pentru o anumită mărime a granulelor, și caracteristicile geometrice și funcționale ale sitei utilizate. În acest sens, reprezentînd la aceeași scară, pe aceeași figură, cele două profiluri de viteze, la intersecția graficelor respective se obține un punct situat la distanța z', căutată, de originea de măsurare.

Exemplu: Pentru sita 10 STAS 1 077—67 și dimensiunea granulelor de 4 mm, se consideră viteza reală de transport $v_r = 550$ mms^{-1}. Comparînd cu valorile vitezelor interzonale, determinate pe cale teoretică și reprezentate în figurile 5,6 și 7, se constată că $v_{AB} > v_r$ pe toată lățimea de trecere, $v_{BC} = v_r$ pentru $z' = 10$ mm și $v_{CD} < v_r$ pe toată lățimea de trecere.

Concluzii

Așa cum se constată din cele menționate, viteza de deplasare a materialului granular pe suprafața sitelor, în procesul clasării cu alunecare, este limitată de o valoare maximă ce mai permite încă separarea. Această valoare-limită a vitezei este invers proporțională cu mărimea granulelor, respectiv valoarea raportului adimensional d_p/l, și înclinarea sitei față de orizontală (fig. 4). Acest fapt se explică prin micșorarea spațiului care trebuie străbătut de granule pentru a ajunge în fracțiunea fină, o dată cu mărirea dimensiunii acestora, pe de o parte și, pe de alta, printr-o reducere aparentă a secțiunii efective a ochiului (cu atît mai mult, cu cît unghiul φ este mai mare).

Spre deosebire de sitele din tablă [1], în cazul de față ondularea sîrmei în țesătură face ca viteza-limită de separare să nu mai aibă o valoare constantă pe lățimea ochiului, cînd acesta are formă pătrată sau dreptunghiulară, și deplasarea materialului se face în lungul sitei, în direcția de înclinare a acesteia. Datorită acestui fapt, dacă luăm în discuție un rînd de ochiuri situate pe direcția de mișcare a granulelor, suprafața prin care probabilitatea de trecere în fracțiunea fină este mai mare alternează de la un ochi la altul (de exemplu, dacă posibilitatea de clasare a granulelor este mai mare prin partea stîngă a ochiului, la următorul aceasta se găsește în partea dreaptă). Acest efect se manifestă cu atît mai pregnant, cu cît grosimea sîrmei de execuție a sitei este mai mare și deschiderea ochiurilor mai mică.

În exploatare, datorită valorilor diferite ale vitezelor teoretice și cele reale, coeficientul de utilizare

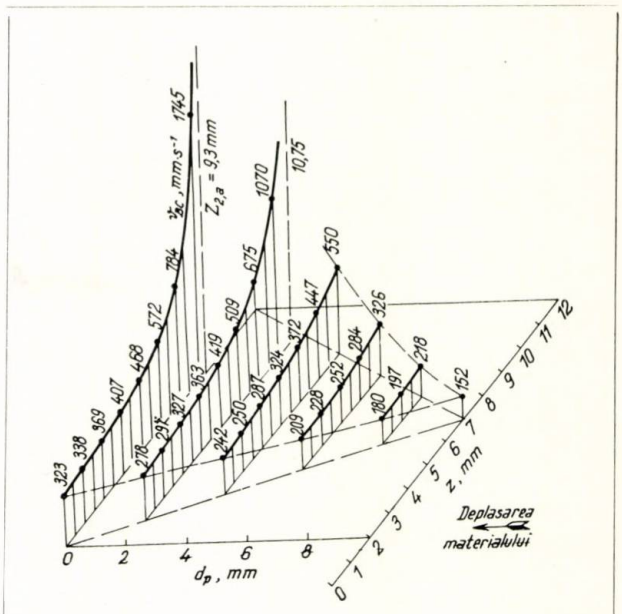
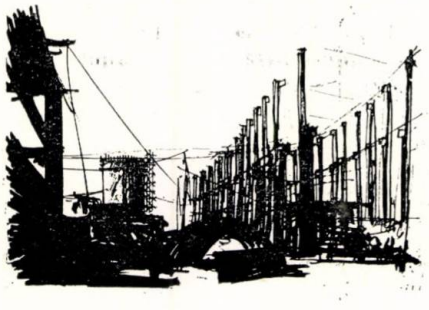


Fig. 7. Curbele de variație a valorilor vitezelor v_{CD}, pentru granule de 0, 2, 4, 6, 8 și 10 mm, pe lățimea unui ochi de sită 10 STAS 1077—67 ($\varphi = 10°$).

a suprafeței ochiurilor are, pentru unele granule, o valoare mai redusă decît cea minimă posibilă, determinată cu relațiile (24) sau (25), atunci cînd $z' < l - d_p$. Acest lucru este cu atît mai defavorabil, cu cît dimensiunea particulelor se apropie de deschiderea minimă a ochiului. De aceea, în practică, este bine ca valoarea vitezei reale de transport al materialului granular să se aleagă avîndu-se în vedere viteza teoretică a particulelor critice, în funcție de sita utilizată și unghiul de taluz natural al amestecului polidispers, respectiv înclinarea sitei față de orizontală. S-a constatat experimental că ciuruirea cu alunecare este posibilă și la valori ale vitezei reale de transport cu pînă la 45% mai mari decît viteza teoretică v_{AB} a particulei critice, pentru cazul dat [2], datorită efectului favorabil al stratului de material granular aflat pe sită asupra clasării.

Bibliografie

1. Iatan, R. I. Considerații teoretice cu privire la ciuruirea prin alunecare, pe sitele din tablă cu ochiuri circulare și pătrate. Comunicare prezentată la Sesiunea științifică a cadrelor didactice din Institutul politehnic — București, 21—23 dec. 1972.
2. Renert, M. Calculul și construcția utilajului chimic, 2, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, p. 260—261.



St. Milczanowski

INDUSTRIA CHIMICĂ POLONEZĂ ȘI PERSPECTIVELE EI DE DEZVOLTARE

Industria chimică poloneză ocupă, conform estimărilor actuale, locul al treilea printre industriile chimice din țările membre ale C.A.E.R. și locul al 12-lea în lume. Ponderea acesteia în producția chimică mondială reprezintă în prezent circa 1,3%. Această ramură industrială cuprinde peste 150 de întreprinderi și combinate chimice mari, grupate în 12 centrale, cu un efectiv de peste 300 mii de salariați.

Pentru dezvoltarea producției chimice și îmbunătățirea nivelului tehnic și economic al acesteia se alocă investiții din ce în ce mai mari. În anii 1971—1975, aceste fonduri vor atinge peste 102 miliarde zloți, ceea ce înseamnă o creștere de 36,6% față de cincinalul 1966—1970. Un element important, cu o deosebită influență asupra dezvoltării chimiei poloneze, îl constituie baza de cercetări al cărei potențial este constituit de cele 169 unități de cercetare, din care 14 institute centrale științifice de cercetare și centre de cercetare-dezvoltare, 103 laboratoare de cercetare de pe lîngă întreprinderi, 22 de birouri de proiectare și 26 de centre experimentale. În sectorul de cercetare lucrează în total 22 mii de lucrători, adică circa 7,5% din totalul salariaților. În fiecare an, aceste unități elaborează circa 150 de lucrări tehnologice, ce urmează a fi aplicate în practică. Eficiența activității de cercetare a crescut permanent în ultimii ani, datorită modernizărilor și concentrării lucrărilor asupra unor teme prioritare pentru dezvoltarea industriei chimice poloneze.

Caracterizînd situația actuală a industriei chimice poloneze, se poate afirma că unele sectoare de producție, cum sînt: cele de îngrășăminte artificiale, fibre sintetice, produse farmaceutice, unele produse chimice anorganice, printre care acidul sulfuric și soda, au atins un înalt nivel de dezvoltare. În aceeași situație, se află și producția coloranților și a produselor intermediare, substanțele pentru protecția plantelor și detergenții. În dezvoltarea industriei chimice poloneze se pot constata următoarele direcții:

— În sectorul chimiei de bază — prelucrarea petrolului, petrochimia, îngrășămintele chimice, fibrele sintetice, unii polimeri — s-a acordat prioritate cumpărării de licențe de mașini și utilaje, ținîndu-se seama de necesitatea creării rapide a unor baze corespunzătoare pentru dezvoltarea întregii noastre industrii chimice de bază. Polonia a obținut realizări importante: Se pot menționa în acest sens cele din industria sulfului și a acidului sulfuric, a ciclohexanolului din benzen pentru producția caprolactamei, a materiilor prime pentru poliuretani și pentru rășini epoxidice, a metanolului de joasă presiune, a acidului acrilic din propilenă etc.

— În sectorul industriei chimice de sinteză fină — producția farmaceutică, coloranți și produse intermediare, substanțele pentru protecția plantelor, vopsele și lacuri, produse auxiliare, substanțe chimice anorganice, unele produse din cauciuc, produse superioare din petrol — întreaga dezvoltare și realizările de pînă acum au fost bazate aproape în exclusivitate pe rezultatele obținute în activitatea proprie de cercetare-proiectare.

— Colaborarea din cadrul C.A.E.R., precum și colaborarea bilaterală pe principiul avantajului reciproc au contribuit într-o importantă măsură la dezvoltarea ambelor sectoare.

O problemă importantă a industriei chimice poloneze o constituie asigurarea unui ritm superior de dezvoltare. În general, se tinde spre realizarea unui ritm de dezvoltare a industriei chimice care să depășească cu 70—80% ritmul de creștere a industriei în general. Numai un astfel de ritm va permite o evoluție rapidă a ofertei de produse chimice, care să fie în concordanță cu cererea acestor produse, și o politică de export stabilizată în sectorul produselor chimice.

Planul pe anii 1971—1975

În anul 1975, valoarea producției chimice va spori cu 67,4% față de anul 1970 și va atinge un nivel de 175 miliarde zloți, ceea ce reprezintă o creștere de 71 mrd. zloți. Conform normelor în vigoare în Polonia, aceasta reprezintă valoarea producției marfă. deci nu a produselor realizate. În aceste condiții. ponderea producției industriei chimice, față de totalul producției industriale a țării, va atinge 9,6 % în anul 1975.

O atenție deosebită se acordă acelor grupe de produse chimice care ajung direct pe piață. Valoarea acestei producții va trebui să atingă 52 miliarde zloți în 1975, deci cu 50 % mai mult decît în 1970. Ținînd însă seamă de faptul că valoarea producției pentru piață va depăși încă în anul 1973 cifra de 49 miliarde zloți, sarcinile prevăzute în planul pe anul 1975 vor fi realizate cu mult mai devreme posibil chiar în anul 1973.

Pînă în anul 1975, exportul de produse chimice va crește, de asemenea, cu 60%, față de anul 1970, atingînd valoarea de 2 miliarde zloți devize. Materiile prime (mai ales sulful), vor reprezenta circa 25% pe cînd produsele superioare, înnobilate, vor reprezenta circa 45% (produsele farmaceutice, coloranții, produsele cosmetice). În perioada cincinalului în curs se va îmbunătăți substanțial eficiența sistemului de

gospodărire în industria chimică, ceea ce se va exprima, printre altele, prin creşterea productivităţii muncii (cu cel puţin 48% faţă de anul 1970), precum şi prin reducerea simţitoare a indicelui nivelului preţului de cost al producţiei.

În anii 1971—1975, cheltuielile de investiţii se vor caracteriza printr-o mare concentraţie, două treimi din fonduri fiind concentrate în 14 şantiere de construcţii. Această orientare va influenţa pozitiv rezolvarea complexă a problemelor de dezvoltare a industriei, bazată pe construcţia unor instalaţii moderne, cu capacităţi de producţie mari şi cu un grad superior de automatizare, cu utilizarea parţială a terenurilor dotate din punct de vedere tehnico-edilitar. Cele mai mari şi mai importante şantiere de construcţii sînt următoarele:

Întreprinderile Mazoviene de rafinărie şi petrochimie din Plock cu o capacitate de polipropilenă 30 mii t/an, paraxilen 48 mii t/an, distilaţia IV (colono-tubulară) 3 mil. t/an; în 1974 va începe construcţia instalaţiei de piroliză a etilenei, pentru 300 mii t/an, împreună cu instalaţiile secundare. Această instalaţie va reprezenta începutul aşa-numitului centru nordic petrochimic, care va cuprinde în raza sa de activitate o serie de instalaţii de producţie amplasate la Plock, Wloclawek, Bydgoszcz şi Pulawy. Acest centru va produce, în final, circa 500 mii t/an numai de materiale plastice.

Noua rafinărie de pe litoralul Mării Baltice, cu o capacitate iniţială de 3 mil.t/an, bazată pe petrolul importat pe cale maritimă.

Întreprinderile chimice din Blachownia Slaska, care au în program modernizarea instalaţiei de piroliză a etilenei, pregătirea construcţiei noii rafinării de ţiţei, cu o capacitate de 6 mil. t/an şi crearea prin aceasta a unui nou centru sudic petrochimic, care va fi dotat, în viitor cu o instalaţie de piroliză a etilenei cu o capacitate de 300 mii t/an; acest centru va cuprinde în raza sa de activitate instalaţiile amplasate în localitatea Blachownia, Kedzierzyn, Oswiecim şi Tarnow.

Întreprinderile de fibre chimice ELANA din Torun vor produce mătase poliesterică 14 mii t/an, fibre poliesterice tăiate 25 mii t/an şi materie primă pentru acestea — dimetiltereftalat. Aceste întreprinderi vor atinge în anul 1975 o capacitate de producţie totală de 56 mii t/an fibre poliesterice; în acelaşi an va începe construcţia următorului bloc de mătase poliesterică, cu o capacitate de 20 mii t/an.

Întreprinderile de fibre chimice STILON din Gorzow vor produce mătase poliamidă textilă şi de cord 37 mii t/an, fibre pentru producţia de covoare 5 mii t/an; capacitatea întreprinderii va atinge, în final, 75 mii t/an fibre poliamidice (în anul 1975—58 mii t/an).

Întreprinderile de azot din Wloclawek — începerea construcţiei complexului de prelucrare a etilenei în policlorură de vinil.

Întreprinderile de azot din Pulawy — instalaţia de caprolactamă cu o capacitate de 50 mii t/an.

Întreprinderile chimice din Bydgoszcz — construcţia complexului de poliuretan; în 1975, capacitatea de producţie a componenţilor de poliuretan va atinge 22 mii t/an.

Întreprinderile chimice Police — extinderea producţiei de îngrăşăminte fosfatice şi începerea montajului instalaţiei de bioxid de titan cu o capacitate de producţie de 36 mii t/an.

Întreprinderile chimice din Pionki — instalaţia de piele sintetică POLCORFAM, cu o capacitate totală de piele finisată şi brută de aproape 4 mil. m^2.

Întreprinderile de cauciuc din Debica — începerea construcţiei noii fabrici de anvelope pentru autoturismul de masă de mic litraj şi a noii fabrici de camere.

Întreprinderile de azot din Tarnow — extinderea producţiei de caprolactamă de la 35 la 53 mii t/an.

Întreprinderile chimice din Oswiecim — extinderea producţiei de cauciuc sintetic de la 62 la 120 mii t/an, extinderea producţiei de stiren şi polistiren.

Întreprinderile de azot din Kedzierzyn — împreună cu celelalte întreprinderi de azot (din Pulawy, Tarnow, Wloclawek) vor asigura creşterea producţiei de îngrăşăminte azotoase, la 1,5 mil. t N în anul 1975; în urma modernizării producţiei de amoniac, prin trecerea la gaze naturale (împreună cu întreprinderea de azot din Tarnow), se va realiza o economie de 600 mil. t cocs anual, care vor putea fi folosite pentru alte nevoi şi vor scădea simţitor preţul de cost la producţia de îngrăşăminte azotoase.

Din alte prevederi ale cincinalului, se pot menţiona: punerea în funcţiune a instalaţiei pentru producţia de acoperiri moderne de pardoseli, cu o capacitate de 12 mil. m^2/an la întreprinderile chimice „Gamrat"; punerea în funcţiune, la întreprinderile de anvelope din Olsztyn, a producţiei de anvelope radiale pentru camioane, cu o capacitate de producţie de circa 1 mil. seturi pe an; începerea construcţiei unei fabrici complet noi de fibre sintetice cu o capacitate proiectată de 100 mii t/an, a noii fabrici de produse tehnice din cauciuc şi altele.

Industria de sulf poloneză îşi va lărgi considerabil posibilităţile de export al sulfului, sub formă lichidă şi granulată. Volumul producţiei unor produse chimice principale în cincinalul 1971—1975 este indicat în tabela 1.

O preocupare importantă în modernizarea şi dezvoltarea industriei chimice poloneze o constituie problemele legate de protecţia mediului. În cursul cincinalului actual, vor fi construite staţii de epurare a apelor uzate, care vor costa 6,5 miliarde zloţi (68 obiective) şi vor fi reduse substanţial praful şi gazele nocive emise (45 obiective).

Hotărîrea celui de al VI-lea Congres al Partidului Muncitoresc Unit Polonez (septembrie 1971) a constituit un stimulent în dezvoltarea industriei chimice din Polonia.

Congresul a considerat drept scop principal al dezvoltării economice a ţării satisfacerea permanentă a nevoilor materiale, sociale şi culturale ale omului şi a trasat o nouă orientare a dezvoltării economice, din care rezultă că acestui scop principal trebuie să-i fie şi-i va fi subordonată dezvoltarea complexă a întregii economii. Congresul a fixat sarcini importante industriei chimice şi industriei constructoare de maşini cărora le revine răspunderea pentru progresul întregii economii naţionale.

Rolul industriei chimice constă în stabilirea nevoilor sociale de lungă durată, ţinînd seama de modelele de consum — cooperaţie, de prognoză, şi în

Tabela 1

PRODUCȚIA CELOR MAI IMPORTANTE PRODUSE CHIMICE ÎN PERIOADA 1970–1980

Specificare	1970 realizat	1975 planificat	1980 prevăzut perspective
Valoarea producției, miliarde zloți	104	175	355
Prelucrarea petrolului, mil. t	7,5	14	28
Îngrășăminte azotoase, N_2, mil. t	1	1,5	2,2
Îngrășăminte fosfatice, P_2O_5, mil. t	0,6	1	1,3
Materiale plastice, mii t	226	428	980
din care:			
— polietilenă, mii t	16	48	190
— polipropilenă, mii t	—	30	70
— PVC și copolimeri, mii t	92	120	305
Cauciuc sintetic, mii t	62	120	165
Caprolactamă, mii t	27	52	110
Anvelope, camere, mil. compl.	4,5	7	10,8
Fibre chimice, mii t	138	224	365
din care:			
— fibre sintetice, mii t	54	127	225
din care:			
— fibre poliesterice, mii t	20	57	145
— fibre poliamide, mii t	23	56	80
Etilenă, mii t	24	105	405
Propilenă, mii t	25	60	250
Produse farmaceutice, miliarde zl	8	14	24
Premixe de nutreț, mii t	5	10	100
Vopsele și lacuri, mii t	174	330	470—550
Detergenți și produse chimice pentru sectorul casnic, mii t	155	290	440
Sulf elementar, mil. t	2,7		
Acid sulfuric, mil. t	2		
Clor, mii t	190	260	630

stabilirea posibilităților de satisfacere a acestor nevoi și în întocmirea unor programe corespunzătoare de dezvoltare ale industriei chimice. Programele complexe de dezvoltare au fost concentrate în șase direcții, și anume: alimentația, locuințele, îmbrăcămintea, motorizarea, piața internă, comerțul exterior — pe o perioadă pînă la jumătatea deceniului al optulea.

În felul acesta, în cursul anului 1972 a luat ființă, datorită contribuției a 1200 de specialiști din diferite domenii ale industriei chimice, programul de dezvoltare în cadrul căruia s-au precizat sarcinile industriei chimice și cerințele concrete de dezvoltare ale acesteia.

În planul pe anii 1971—1975, acest program nu cuprinde, evident, un sector prea vast și nici posibilitatea de a mări sau modifica sarcinile de plan aprobate — aceasta din cauza investițiilor limitate. În anii de după 1975, însă, vor apărea, în mod esențial, efectele sale. Efectele programului de chimizare în anul 1980 sînt indicate în tabela 1. Se observă aici o creștere cu 103 la sută a valorii producției în anul 1980 față de anul 1975, precum și ritmul înalt de creștere, mai ales a unor astfel de producții, ca: etilenă cu 285%, policlorură de vinil cu 155%, clor cu 142%, materiale plastice în total cu 130%, fibre sintetice cu 101%.

Ritmul de creștere a producției la produsele menționate este tot atît de evident și în tabela 2, unde este trecută producția pe cap de locuitor. Anul 1980 se caracterizează, față de anul 1975, prin următoarele creșteri: producția de etilenă cu 270%, producția de materiale plastice cu 138%, prelucrarea petrolului cu circa 130%. Ținînd seama de nivelul de la care se pleacă, relativ ridicat al anului 1975, aceste creșteri sînt considerabile.

Pe ce rezultate se poate sconta în urma realizărilor programului de chimizare?

Pe înreaga economie națională va crește mult ponderea produselor chimice. Astfel, ponderea valorii produselor chimice, față de valoarea producției industriei ușoare va crește de la 9% în 1970, la 18% în 1980, și, analog, în construcții, de la 2,7% la 5%, iar în agricultură de la 3,7% la 5,8%. Aceasta va duce la creșterea ponderii industriei chimice în producția industrială a țării, la 12,3% în 1980, ceea ce înseamnă o grăbire a proceselor de dezvoltare în toate ramurile economiei.

În economia agricolă, consumul de îngrășăminte chimice în substanță activă va spori de la 124 kg/ha în 1970 și de la 193 kg/ha în 1975, la 246 kg/ha în 1980. Aceasta înseamnă o creștere a producției agricole cu 20 miliarde zloți în anul 1980. De asemenea, prin aplicarea unor mijloace mai eficiente de protecția plantelor, unele produse noi înlocuind DDT-ul, creșterea valorii producției vegetale va reprezenta 5 miliarde zloți în 1975 și 10 miliarde zloți în 1980.

Introducerea largă a metodelor moderne de hrănire a animalelor din crescătorii, mai ales pe bază de premixuri, va contribui la creșterea productivității animale cu 5 pînă la 10% și la reducerea consumului de nutreț cu 1 mil. t în 1975 și cu 2,5 mil. t în anul 1980. Aceasta va permite realizarea unei creșteri la producția de carne cu 200 și, respectiv, 400 mii t în anii menționați.

Generalizarea utilizării foliilor de grădinărit din polietilenă la culturile de legume (costul cu 9 pînă la 14 ori mai redus decît la construcția de sere vitrate), permițînd acoperirea cu folie în medie pe an a 2 500 ha în anii 1975—1980, va duce la creșterea producției de legume, mai ales a celor timpurii de primăvară cu 0,5 miliarde zloți în 1975 și cu 1 miliard zloți în 1980. Mijloacele de conservare (mai ales zăpada carbonică, noile materiale de ambalaj, ploaia artificială, folii pentru căptușirea silozurilor) vor permite prelungirea prospețimii produselor agro-alimentare, iar rezultatele economice realizate în acest sector vor atinge 0,8 miliarde zloți în 1975 și 2,5 miliarde zloți în 1980.

În construcții, cantitățile mărite de produse chimice (mai ales a diferitelor produse din materiale plastice) asigură realizarea programului de construcții de locuin-

Tabela 2

PRODUCȚIA PE UN LOCUITOR

Specificare	1970	1975	1980
Prelucrarea petrolului, kg	230	350	800
Materiale plastice, kg	6,8	12,5	28,2
Fibre sintetice, kg	1,6	3,7	7,2
Etilenă, kg	0,7	3,1	11,5
Propilenă, kg	—	1,8	7,0

ţe, care prevede construirea a circa 7 mil. apartamente pînă în anul 1990, adică cu peste 100% mai mult decît ar rezulta aceasta din extrapolarea ritmului de pînă acum a construcţiilor de locuinţe pentru această perioadă.

În domeniul motorizării, industria chimică va permite realizarea programului vast de motorizare, stabilit pentru cei mai apropiaţi 10 ani şi anii următori, prin livrarea combustibililor, anvelopelor şi produselor tehnice din cauciuc, a materialelor plastice, vopselelor şi lacurilor etc.

În domeniul îmbrăcămintii, industria chimică va satisface în totalitate nevoile populaţiei, livrînd fibre sintetice moderne în valoare de circa 500 mil. dolari la nivelul anului 1980.

Rezultatele de mai sus ar putea fi numite indirecte. Putem însă vorbi şi de rezultate directe. Cele mai importante fiind:

— Asigurarea unui nivel tehnic superior industriei chimice, contînd la dezvoltarea acesteia pe o bază de materii prime cît mai economică, adică pe baza petrochimică. Aceasta se exprimă prin folosirea optimă a petrolului ca materie primă, gospodărirea complexă a produselor, introducerea celor mai moderne procese tehnologice, construcţia unor obiective cu capacităţi de producţie mari, cu grad mare de automatizare şi modernizarea organizării producţiei.

— Asigurarea în cincinalul 1976—1980 şi în continuare, a unui ritm mediu anual ridicat al dezvoltării industriei chimice (peste 14%), precum şi al unei creşteri ridicate a productivităţii muncii. Tot în perioada 1971—1975, datorită trecerii la dezvoltarea accelerată a industriei chimice, ritmul mediu anual al acestei dezvoltări va creşte cu 1%, adică la aproape 12%.

— Creşterea exportului de chimicale (de 4 ori în 1980 faţă de anul 1970), cu lichidarea sistemului de pînă acum al exportului surplusului de producţie şi trecerea la exportul planificat, rentabil, al produselor superioare, înnobilate.

— Creşterea ponderii industriei chimice poloneze în producţia chimică mondială la 2,4% în 1980.

Colaborarea polono-română

Gradul general de dezvoltare al industriei chimice a Poloniei şi României, cît şi progresul ce se completează reciproc, al ramurilor respective ale acestor industrii constituie o bază pentru colaborarea reciprocă. Putem vorbi, printre altele, despre specializarea şi diviziunea muncii în domeniile respective ale producţiei, iar pe baza acestora, despre lărgirea substanţială a livrărilor reciproce de pînă acum, în special în domeniul aşa-numitei chimii de mic tonaj (farmaceutică, mijloace de protecţie a plantelor, coloranţi şi produse intermediare, mijloace auxiliare pentru industria textilă, industria pielii etc.). Pentru dezvoltarea acestui tip de activitate, au venit în sprijin acordurile de specialitate şi contractele pe mai mulţi ani.

Un alt domeniu îl reprezintă coordonarea investiţiilor după anul 1975 şi iniţierea unor livrări de lungă durată de produse chimice şi obiective construite, cu destinarea unei părţi din capacitatea lor de producţie pentru nevoile partenerului. În acest domeniu, între Polonia şi România s-a realizat un început bun: în anul 1972 a fost semnată o înţelegere între ministerele care tutelează industria chimică din Republica Populară Polonă şi Republica Socialistă România, cu privire la coordonarea investiţiilor în domeniul producţiei de fibre poliacrilonitrilice şi a propilenei. Pe această bază, Republica Socialistă România va primi din Republica Populară Polonă polipropilenă, iar Republicii Populare Polone îi vor fi livrate cantităţi echivalente de fibre poliacrilonitrilice de producţie românească.

Soluţiile avantajoase pentru ambele părţi ar putea fi extinse. Printre altele, poate fi menţionată colaborarea în domeniul investiţiilor. Polonia, care nu prevede să producă în următorii 15 ani cauciuc poliizoprenic, ar putea, de exemplu, să-şi acopere o parte din nevoile sale, în ceea ce priveşte acest tip de cauciuc sintetic, cele mai apropiat de cauciucul natural, din producţia românească.

Posibilităţi mari există în domeniul colaborării tehnico-ştiinţifice, printre altele, printr-o diviziune corespunzătoare a muncii şi rezolvarea în comun a unor probleme de cercetare şi proiectare, cu transmiterea reciprocă a temelor efectuate.

Se întrevede, de asemenea, posibilitatea unor avantaje reciproce, ce ar rezulta din introducerea mai largă a colaborării directe dintre întreprinderile chimice poloneze şi româneşti, dintre ramurile corespunzătoare. O astfel de colaborare există deja în tandem: Pulawy — Combinatul chimic—Craiova, Plock—Combinatul petrochimic—Piteşti şi Blachownia—Combinatul petrochimic—Ploieşti. Extinderea acestui gen de colaborări asupra altor întreprinderi ar fi utilă.

Schimburi directe de experienţă şi asistenţă reciprocă la rezolvarea unor probleme tehnice, tehnologice şi de producţie, ar putea constitui un aport însemnat pentru consolidarea unei astfel de colaborări.

V. Mateiciuc şi M. Constantinescu

Consideraţii teoretice şi rezultate experimentale în analiza probelor solide prin spectrometria radiaţiilor X de fluorescenţă

Teoria calculului intensităţii radiaţiilor X de fluorescenţă, pentru cazul sistemelor binare şi ternare, este bine cunoscută în literatură [1—4].

Problema implică complicaţii deosebite dacă proba de analizat este multicomponentă. În acest caz elaborarea teoriei influenţei matricei asociate asupra elementului de analizat întîmpină dificultăţi. Totuşi, dacă se introduce în calcule efectul mediu dat de compoziţia elementelor din matrice, problema se reduce la cazul unui sistem binar. Sub această formă s-a stabilit teoria cu ajutorul căreia se poate calcula intensitatea radiaţiei X de fluorescenţă dată de elementul de analizat înglobat într-o matrice multicomponentă [5].

Avînd în vedere că, în general, probele de analizat sînt constituite din mai mult de două sau trei elemente, s-a pus problema utilizării acestei teorii în analiza cantitativă. Una dintre metodele teoretice imaginate pentru analiza cantitativă este cunoscută sub denumirea de metoda creşterii concentraţiei, aplicabilă pentru cazul probelor solide sub formă de pulbere, topituri sau lichide.

Deoarece în multe cazuri probele solide pot fi aduse cu greutate în stare lichidă, topitură sau sub formă de pulbere, lucrarea va prezenta teoretic şi experimental o variantă a metodei creşterii concentraţiei ce se poate aplica şi pentru cazul acestor probe.

Metoda creşterii concentraţiei în analiza radiaţiilor X de fluorescenţă

Conform schemei din figura 1, pentru cazul unui sistem binar (element de analizat plus matricea asociată), intensitatea radiaţiei X de fluorescenţă a unui element este dată de relaţia:

$$I_g = \frac{Kw}{bw + (1-w)\,a} \tag{1}$$

pentru o probă groasă (neagră pentru radiaţia primară, adică radiaţia de la sursa de excitare) şi

$$I_s = \frac{Kw}{bw + (1-w)\,a}\left\{1 - e^{-[M_p bw + M_p a(1-w)]}\right\} \tag{2}$$

pentru cazul unei probe subţiri, unde:

$$K = \frac{I_0 \omega_k f \tau_0}{4\pi R^2}\,\frac{r_k - 1}{r_k}\,\frac{\lambda_0}{\lambda_k}$$

$$a = \frac{\mu_0^M}{\sin\varphi} + \frac{\mu_k^M}{\sin\psi} \quad ; \quad b = \frac{\mu_0}{\sin\varphi} + \frac{\mu_k}{\sin\psi} \tag{3}$$

I_0, λ_0 este intensitatea şi lungimea de undă a radiaţiei primare;

λ_k — lungimea de undă a radiaţiei X de fluorescenţă din seria K (radiaţia secundară);

ω_k — randamentul de fluorescenţă pentru seria K a elementului de analizat;

w — concentraţia elementului;

r_k — schimbarea coeficientului de absorbţie la creasta de absorbţie a elementului;

f — aria efectivă din suprafaţa probei;

τ_0 — coeficientul de absorbţie masic total al elementului de analizat pentru radiaţia primară;

μ_0, μ_k — coeficienţii de absorbţie masici ai elementului de analizat, pentru radiaţia primară, respectiv secundară;

μ_0^M μ_k^M — coeficienţii de absorbţie masici ai matricei, pentru radiaţia primară, respectiv secundară;

M_p — masa pe unitate de suprafaţă a probei;

Φ, ψ — unghiul de incidenţă şi de emergenţă de la probă pentru radiaţia primară şi secundară.

Cînd elementul de analizat este pur ($w = 1$), relaţiile (1) şi (2) devin:

$$I_g^0 = \frac{K}{b} \tag{4a}$$

$$I_s^0 = \frac{K}{b}\left(1 - e^{-M_p b}\right), \tag{4b}$$

iar intensitatea relativă pentru aceste două cazuri este:

$$r_g = \frac{I_g}{I_g^0} = \frac{w}{w + (1-w)\,a/b} \tag{5 a}$$

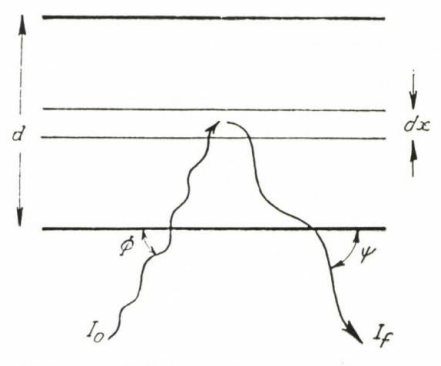


Fig. 1. Schema fizică conform căreia s-au făcut calculele intensităţii radiaţiei X de fluorescenţă într-o probă formată dintr-o matrice oarecare şi un element de analizat.

$$r_s = \frac{I_s}{I_g^0} = \frac{w}{w + (1 - w)\ a/b} \left\{1 - e^{-[M_p bw + M_p a\ (1 - w)]}\right\} \quad (5b)$$

Relaţiile (5a) şi (5b) se aplică în metoda creşterii concentraţiei sub forma următoare:

— se adaugă probei de studiu o cantitate $n = \frac{\Delta m}{M}$ din elementul de analizat; relaţiile (5a) şi (5b) devin:

$$r'_g = \frac{I'_g}{I_g^0} = \frac{w + n}{w + n + (1 - w)\ a/b} \quad (6\ a)$$

$$r'_s = \frac{I'_s}{I_f^0} = \frac{w+n}{w+n+(1-w)\ a/b} \left\{1 - e^{-[M_p b(w+n) + M_p a(1-w)]}\right\} \quad (6\ b)$$

Relaţiile (5a, b) şi (6a, b) se utilizează pentru determinarea concentraţiei elementului de analizat în proba de studiu în cele două variante, probă groasă sau probă subţire.

Metoda se aplică în cazul probelor solide sub formă de pulbere, topituri sau lichide, deoarece cantitatea adăugată n trebuie să fie distribuită omogen în masa probei, dar nu se poate aplica probelor solide care întîmpină dificultăţi deosebite în aducerea lor sub formă de pulbere sau topitură.

Metoda propusă de autori prevede creşterea concentraţiei prin suprapunerea pe probă a unui etalon calibrat de greutate n din elementul de analizat şi nu pe baza înglobării şi distribuţiei omogene a acestei cantităţi în probă.

Greutatea etalonului, raportată la masa probei, va da creşterea aparentă a concentraţiei în elementul de analizat. Pentru ca acest raport să exprime o realitate este necesar să se lucreze cu probe subţiri, astfel ca masa întreagă, M_p, a probei să fie excitată de radiaţia primară, iar radiaţia X de fluorescenţă a elementului de analizat, din orice punct al probei, să poată ajunge la detector.

Determinarea grosimii optime a probei se face fie pe cale teoretică, dacă se cunoaşte aproximativ compoziţia matricei, iar dacă nu, prin încercări experimentale.

În continuare este prezentată sub formă sumară teoria după care se poate calcula intensitatea radiaţiei X de fluorescenţă în condiţia cînd se suprapune peste probă un etalon calibrat din elementul de analizat.

Fie o probă de grosime d, (fig. 2), care conţine elementul A de analizat. Intensitatea radiaţiilor X de fluorescenţă dată de elementul A înglobat în matricea M se calculează cu ajutorul relaţiilor (1) şi (2) pentru cazurile menţionate.

Dacă peste această probă se suprapune un etalon calibrat, de grosime h, atunci conform schemei din figura 2, intensitatea totală de fluorescenţă, I_t, va fi:

$$I_t = I_{0f} + I_{2f} \quad (7)$$

I_{0f} este intensitatea radiaţiilor X de fluorescenţă dată de etalon ($w = 1$), calculabilă cu expresiile (4a) sau (4b); I_{2f} se calculează conform schemei din figura 2 astfel:

$$I_1 = I_0\, e^{-\mu_0^A \rho_A \frac{h}{\sin\varphi}} = I_0\, e^{-\frac{\mu_0^A}{\sin\varphi} M_A} \quad (8)$$

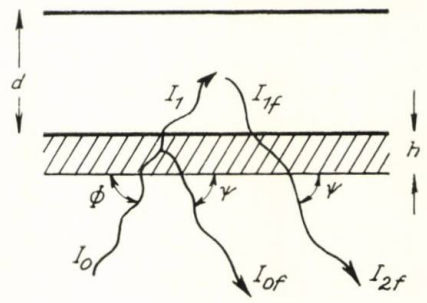


Fig. 2. Schema fizică conform căreia s-au făcut calculele intensităţii radiaţiei X de fluorescenţă într-o probă formată dintr-o matrice oarecare şi un element de analizat, pe care s-a suprapus un etalon calibrat din acel element, a cărui suprafaţă este egală cu suprafaţa efectivă a probei.

unde M_A este masa unităţii de suprafaţă a etalonului.

I_{1f} se calculează cu ajutorul relaţiilor (1) sau (2), în care constanta K devine K_1, deoarece conform relaţiei (3), în loc de I_0 se introduce I_1 dat de relaţia (8). Cunoscînd pe I_{1f} se poate exprima I_{2f} astfel:

$$I_{2f} = I_{1f}\, e^{-\frac{\mu_0^A}{\sin\psi} M_A} \quad (9)$$

Introducînd I_{0f} şi I_{2f} în relaţia (7), utilizînd apoi relaţiile (3) şi raportînd, pentru normare, expresiile obţinute la relaţia (4a), după calcule simple algebrice se deduce:

$$r_{tg} = \frac{I_{tg}}{I_g^0} (1 - e^{-M_A b}) + \frac{w\, e^{-M_A b}}{w + (1 - w)\ a/b} \quad (10\ a)$$

pentru probă groasă, şi

$$r_{ts} = \frac{I_{ts}}{I_g^0} = (1 - e^{-M_A b}) + \frac{w\, e^{-M_A b}}{w + (1 - w)\ a/b} \left\{1 - e^{-[M_p bw + M_p a(1-w)]}\right\} \quad (10\ b)$$

pentru proba subţire.

Dacă $M_A = 0$, relaţiile (10a) şi (10b) se reduc la relaţiile (5a) şi (5b).

Calculul relaţiilor (10a) şi (10b) s-a făcut în condiţia cînd suprafaţa etalonului este egală cu suprafaţa efectivă a probei.

Dacă suprafaţa etalonului este mai mică decît suprafaţa efectivă a probei, calculul intensităţii radiaţiei X de fluorescenţă, dată de elementul de analizat, se face în mod analog. Conform schemei din figura 3 şi urmărind raţionamentul de mai sus, se ajunge la următoarele relaţii, pentru intensitatea totală a radiaţiei X de fluorescenţă în cazul probei groase şi subţiri:

$$r'_{tg} = \frac{I'_{tg}}{I_g^0} = \frac{S - S_1}{S} \frac{w}{w + (1 - w)a/b} + \frac{S_1}{S}\left[1 - e^{-M_A b} + \frac{we^{-M_A b}}{w + (1 - w)a/b}\right] \quad (11a)$$

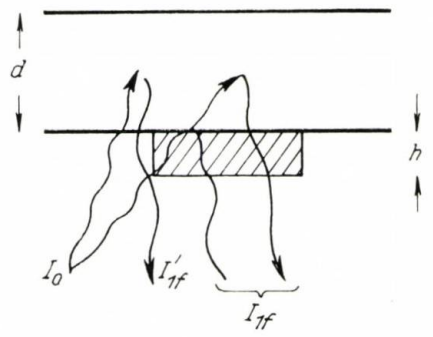


Fig. 3. Schema fizică conform căreia s-au făcut calculele intensității radiației X de fluorescență într-o probă formată dintr-o matrice oarecare și un element de analizat, pe care s-a suprapus un etalon calibrat din acel element, a cărui suprafață este mai mică decît suprafața efectivă a probei.

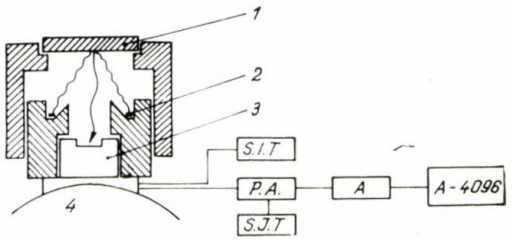


Fig. 4. Schema instalației experimentale pentru măsurarea intensității radiației X de fluorescență:
1 — proba; *2* — sursa; *3* — detector; *4* — vas dewar.

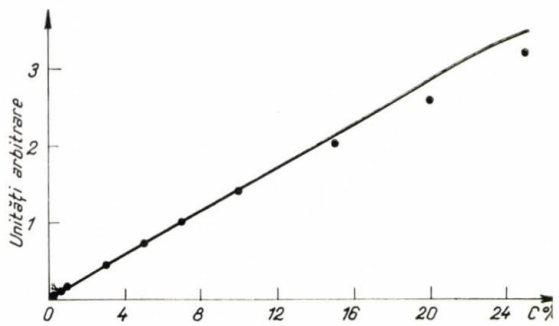


Fig. 5. Graficul raportului I_{C_i}/I_g^0 în funcție de concentrația wolframului:
— curba teoretică; ● ● ● rezultatele experimentale.

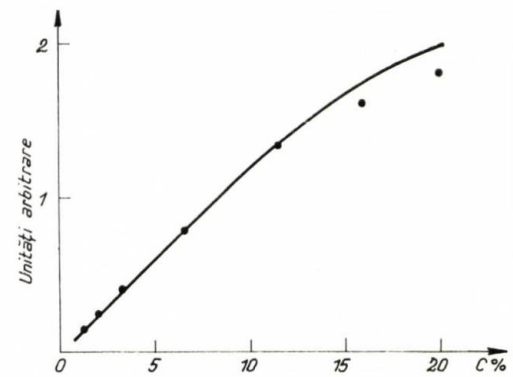


Fig. 6. Graficul raportului $I_{C_i}/I_{1\%}$ în funcție de concentrația wolframului:
— curba teoretică; ● ● ● rezultatele experimentale.

$$r'_{ts} = \frac{I'_{ts}}{I_g^0} = \frac{S - S_1}{S} \cdot \frac{w}{w + (1-w)a/b} \cdot$$

$$\cdot \{1 - e^{-[M_p bw + M_l a(1-w)]}\} + \frac{S_1}{S}(1 - e^{-M_A b}) +$$

$$+ \frac{S_1 we^{-M_A b}}{S[w + (1-w)a/b]} \{1 - e^{-[M_p bw + M_l a(1-w)]}\} \quad (11b)$$

unde S și S_1 reprezintă suprafața efectivă a probei și etalonului. Dacă $S = S_1$, relațiile (11a) și (11b) se reduc la relațiile (10a) și (10b).

Rezultate și discuții

Valabilitatea rezultatelor teoretice pentru intensitatea totală a radiației X de fluorescență, pe probe groase sau subțiri, date în relațiile (10a) și (10b), (11a) și (11b) au fost verificate pe cale experimentală.

Probele care au servit la verificarea rezultatelor teoretice au fost realizate în laborator și conțin wolfram ca element de analizat, înglobat într-o matrice de fier. Nu s-au utilizat matrici mai complexe deoarece calculele ar fi fost prea complicate.

S-au realizat 10 probe subțiri cu diametrul de 30 mm și cu următoarele concentrații în wolfram: 0,1%, 0,5%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% și 25%.

Instalația este prezentată în figura 4. S-a folosit ca sursă de excitare ^{57}Co, cu activitate de 2 mCi, iar ca detector un cristal semiconductor de Ge (Li) [6].

S-a căutat mai întîi să se verifice pe cale exprimentală relațiile (5a) și (5b). Pentru aceasta, s-a calculat teoretic intensitatea radiației X de fluorescență a wolframului conținut în fiecare probă, utilizînd relația (5b) normată la intensitatea radiației X de fluorescență a unei probe groase de wolfram ($w = 1$), iar rapoartele obținute I_{C_i}/I_g^0 s-au reprezentat în funcție de concentrația wolframului.

Experimental, s-au măsurat suprafețele fotopicurilor radiațiilor K a wolframului pentru cele 10 probe, făcîndu-se apoi raportul între aceste arii și aria fotopicului dat de proba groasă de wolfram. Rezultatele obținute sînt reprezentate în figura 5.

Se constată un acord perfect între teorie și experiment pînă în jurul concentrației de 15%, după care punctele experimentale se abat de la curba teoretică. Considerăm că această abatere se datorește faptului că în teorie nu s-a ținut cont de o serie de alte fenomene care intervin cu o pondere din ce în ce mai mare, pe măsură ce crește concentrația în elementul de cercetat și nu datorită unor greșeli experimentale.

Pentru verificarea relațiilor (10a) și (10b) s-a procedat sub forma următoare: s-a luat una dintre cele 10 probe confecționate, pe care s-au suprapus etaloane de wolfram diferite numai în greutate pentru verificarea relației (10b) și diferite în greutate și suprafață pentru verificarea relației (11b).

În figura 6 se dau rezultatele obținute teoretic și experimental pentru cazul probei de concentrație 1% în wolfram, pe care s-au suprapus etaloane diferite în greutate și suprafață. Intensitatea totală a radiației X de fluorescență a fost raportată la intensitatea totală a radiației X de fluorescență dată de proba de 1%, fără adaosuri de etaloane.

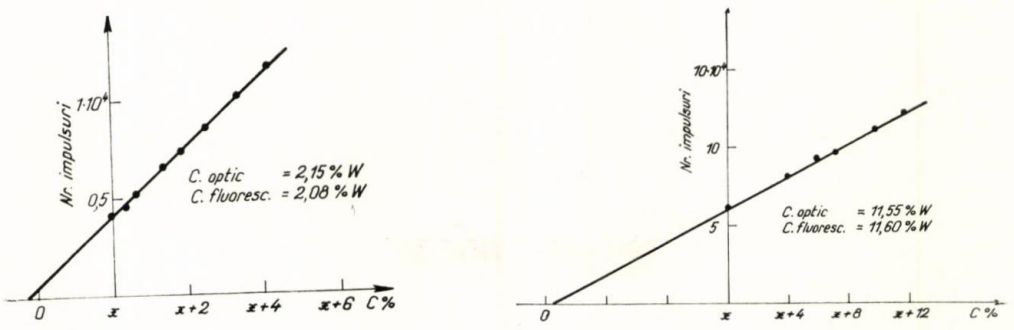


Fig. 7 şi 8. Reprezentarea grafică a rezultatelor experimentale obţinute în determinarea concentraţiei wolframului în două probe de oţeluri aliate; pe grafice sînt menţionate şi valorile concentraţiei wolframului obţinute cu ajutorul spectrometriei optice.

Se constată următoarele:

— punctele experimentale sînt în acord cu rezultatele teoretice;

— există o liniaritate a fenomenului pînă în jurul concentraţiei de 10%.

Liniaritatea între intensitatea radiaţiei X de fluorescenţă şi concentraţie, obţinută teoretic şi experimental, a dat posibilitatea utilizării metodei adăugării etalonului la determinarea concentraţiei unor oţeluri aliate cu wolfram.

Notînd cu I_{C_x} intensitatea radiaţiei X de fluorescenţă a wolframului din proba de oţel aliat de concentraţie:

$$C_x = \frac{m_x}{M} \tag{12}$$

şi cu I_{C_i} intensitatea radiaţiei X de fluorescenţă a probei, concentrată aparent în wolfram prin adăugarea etaloanelor de masă m_i prin suprapunerea unui etalon de masă m_1 în condiţia cînd $m_1 \ll M_p$ relaţia (12) devine:

$$C_{x_1} = \frac{m_x}{M} + \frac{m_1}{M}, \tag{13}$$

unde m_x este masa wolframului din probă, M — masa probei, iar m_1 masa etalonului adăugat.

În relaţia (13) termenul 2 din membrul II este cunoscut.

Pentru determinarea concentraţiei C_x se va reprezenta grafic I_{C_i} în funcţie de m_i/M, obţinîndu-se o dreaptă, care extrapolată pînă la intersecţia cu axa m_1/M, dă valoarea lui m_x/M.

Întrucît metoda dă rezultate bune independent de efectul de matrice a fost aplicată în analiza wolframului şi plumbului pe 13 probe de oţeluri aliate.

În figurile 7 şi 8 se dau rezultatele obţinute prin aplicarea acestei metode pe două probe de oţeluri aliate cu wolfram, a căror concentraţie a fost determinată prin spectrometrie optică, concordanţa fiind foarte bună.

Concluzii

În lucrare se dau unele rezultate teoretice şi experimentale obţinute în analiza radiaţiei X de fluorescenţă pe probe solide, utilizînd o variantă a metodei creşterii concentraţiei în care adaosul din elementul de cercetat nu se înglobează în proba de studiu, ci se suprapune pe probă.

Calculul teoretic s-a făcut pentru cazurile cînd etalonul adăugat probei de studiu are suprafaţa egală cu suprafaţa efectivă a probei sau mai mică. Pentru ambele cazuri, relaţiile teoretice deduse pentru proba groasă sau subţire se reduc la relaţiile cunoscute în literatură, dacă se impune condiţia ca masa etalonului să tindă către zero.

Verificarea experimentală a valorii intensităţii radiaţiei X de fluorescenţă, obţinută pe probele de laborator, a fost făcută atît pentru relaţiile cunoscute în literatură, cît şi pentru relaţiile obţinute de autori.

Rezultatele teoretice şi experimentale duc la următoarele constatări:

— punctele experimentale obţinute pentru intensitatea radiaţiei X de fluorescenţă în analiza wolframului se suprapun peste curba teoretică pînă în jurul concentraţiei de 15%, după care rezultatele experimentale devin mai mici decît cele teoretice. Abaterea rezultatelor experimentale de la curba teoretică pune probleme noi în verificarea teoriei, întrucît este posibil să intervină fenomene necunoscute în excitarea elementului de analizat şi a matricei asociate, precum şi a interacţiei între ele;

— pînă în jurul valorii de 10% există o liniaritate suficient de bună între valoarea intensităţii radiaţiei X de fluorescenţă şi concentraţie;

— prin metoda elaborată se pot doza elementele în orice formă de matrice. Noua metodă poate fi larg utilizată întrucît nu necesită nici curbe de etalonare în concentraţie şi nici probe de concentraţie cunoscută, faţă de care să se raporteze proba de analizat.

Bibliografie

1. Sherman, J., Spectrochimica Acta, 7, 1969, p. 283.
2. Guinier, A., Rev. Univ. Mines, 17, 1961, p. 143.
3. Müller, R., Spectrochimica Acta, 18, 1962, p. 123.
4. Tertian, R., Spectrochimica Acta, 24B, 1969, p. 447.
5. Lubecki, A., Journal of Radioanalytical Chemistry, 2, 1969, p 3.
6. Mateiciuc, V., Aldea, L., Constantinescu, M. şi Stadnicov, T., Chimie Analitică, 2, 1972, p. 128.

Ana Şerbănescu

Cercetări spectrofotometrice asupra reacţiilor de formare a bromindatului şi bromtalatului de albastru maxilon GRL

Cercetări anterioare au arătat că indiu şi taliu reacţionează cu acei reactivi organici care conţin în moleculă un auxocrom de tipul $=\overset{+}{N}R_2$ (grup analitic funcţional), fixat pe structuri cromofore de coloranţi arilmetanici, xantenici, diazinici, thiazinici [1—10].

În lucrarea de faţă s-a cercetat posibilitatea stabilirii unor noi metode spectrofotometrice de determinare pentru In (III) şi Tl (III), alegînd un reactiv cu valoare analitică mai mare în ceea ce priveşte asigurarea sensibilităţii şi selectivităţii reacţiei cu cele două metale. Astfel s-a urmărit găsirea condiţiilor optime ale reacţiei de formare şi separare selectivă prin extracţie lichid-lichid a complecşilor de In (III) şi Tl (III) cu colorantul bazic de tip oxazinic albastru maxilon GRL. Complecşii obţinuţi, datorită unei structuri de rezonanţă care poate apare, au o bună stabilitate.

Rezultatele obţinute confirmă posibilitatea colorantului organic folosit de a reacţiona cu cele două metale, manifestînd apreciabile proprietăţi analitice. Acesta formează complecşi coloraţi în albastru cu In (III) şi Tl (III), necesari utilizării acestui reactiv în analiza spectrofotometrică a celor două metale, iar capacitatea de a forma combinaţii cu In (III) şi Tl (III) uşor de extras în solvenţi organici, nemiscibili cu apa, îi măreşte valoarea.

Pentru a-i preciza calităţile de ligand s-au calculat constantele de instabilitate ale complecşilor cu cele două metale, s-au construit curbele de etalonare, s-a studiat raportul de combinare metal-ligand.

Partea experimentală

Pentru stabilirea condiţiilor optime ale reacţiilor dintre anionii $InBr_4^-$ şi $TlBr_4^-$ cu colorantul albastru maxilon GRL s-a studiat mai întîi variaţia acidităţii mediului, care s-a realizat cu ajutorul soluţiei de HBr 40%; s-a găsit că în volumul final al fazei apoase este necesar să fie concentraţia HBr de 2,7 N în reacţia cu In (III) şi 2 N în cazul reacţiei cu Tl (III).

Ca solvent de bază pentru extracţie s-a experimentat cu benzen, care s-a amestecat în diferite proporţii cu eter etilic şi cu anumite cetone. Cetonele s-au folosit în proporţie mai mică, întrucît altfel extrag o cantitate mare de reactiv liber, iar la acidităţi mai ridicate prezintă miscibilitate parţială cu faza apoasă.

Soluţiile de In (III) şi Tl (III) s-au obţinut prin dizolvarea $InCl_3$ anhidră şi Tl_2SO_4 (oxidat la Tl III) în soluţii de HBr de concentraţie cunoscută. S-au pregătit soluţii cu concentraţiile 100 şi 50 μg/ml.

Colorantul albastru-maxilon GRL s-a folosit în concentraţie de $1{,}74 \cdot 10^{-3}$ M/l (pur) în apă. În volumul final al fazei apoase cercetate, pentru ambele metale, concentraţia a fost de $4{,}35 \cdot 10^{-3}$ M/l.

În studiul spectrofotometric executat, volumul fazelor (apoasă şi organică) s-a păstrat constant 10/10 ml; iar concentraţia totală a indiului şi a taliului în probă s-a raportat la volumul fazei organice de 10 ml. Ca aparatură s-a utilizat spectrofotometrul VSU-1 Zeiss Jena, iar cuvele pentru determinări au avut o grosime de strat de 1 cm; toate măsurătorile s-au efectuat la 630 nm pentru complexul cu In (III) şi la 640 nm pentru cel cu Tl (III).

Se recomandă următorul mod de lucru. În pîlnii de separare de 50 ml se introduc soluţiile de In (III), respectiv de Tl (III), cu titrul cunoscut, apoi se adaugă 4ml, respectiv3 ml HBr 40%, 2,5 ml colorant $1{,}74 \cdot 10^{-3}$M şi apă pînă la 10ml în fiecare pîlnie. Probele astfel pregătite se agită 2 min cu cîte 10 ml solvent: benzen-metiletilcetonă (2 + 1) pentru indiu şi (4 + 1) pentru taliu; după separarea celor două faze, extractele organice se trec în cuve şi se fotometrează. Probe martor se pregătesc numai pentru In (III), deoarece solventul extrage puţin colorant, aşa cum s-a arătat fără să se adauge soluţia de In (III).

Studiul spectrofotometric al reacţiei cu albastru-maxilon GRL

1. *La alegerea solventului* s-a urmărit ca extracţia să se producă rapid, separarea fazelor să fie perfectă, iar solventul să extragă cît mai puţin colorant, sau deloc.

Absorbanţa variază în funcţie de natura extractantului, de aceea s-au cercetat mai multe amestecuri de solvenţi; benzen — eter etilic (1 + 1), benzen — acetonă (2 + 1 şi 4 + 1); benzen-metiletilcetonă (1 + 1, 2 + 1, 3 + 1 şi 4 + 1), benzen — ciclohexanonă (2 + 1 şi 4 + 1) şi benzen — metilizobutilcetonă (2 + 1 şi 4 + 1). Toate determinările, chiar şi cele ce urmează, s-au efectuat asupra unor probe cu conţinut de In (III), respectiv Tl (III) de 10 μg/10 ml extras şi s-a procedat aşa cum s-a arătat la modul de lucru.

Cea mai bună extracție, cu o absorbanță maximă, s-a obținut pentru amestecul de benzen — metiletilcetonă (2 + 1) pentru combinația cu In III, în care colorantul se extrage foarte puțin, de aceea necesită probe martor și (4 + 1) pentru combinația cu Tl III în care colorantul nu se extrage, iar proba de referință este chiar solventul (fig. 1).

Alte amestecuri de solvenți nu au fost adecvate pentru studii spectrofotometrice pentru că extrăgeau o cantitate prea mare de colorant liber. În cazul amestecului benzen — eter etilic (1 + 1) măsurătorile de absorbanță ale probelor s-au putut executa față de solvent, întrucît acesta nu extrăgea colorantul, dar extracția compusului de reacție a devenit practic totală numai după un număr mare de operații repetate.

2. *Spectrele de absorbție electronică* s-au determinat prin măsurători de absorbanță asupra soluției apoase de albastru — maxilon GRL $8{,}7 \cdot 10^{-6}$ M (pur) (fig. 2). De asemenea, s-au determinat spectrele combinațiilor complexe bromindat de albastru-maxilon, față de martor și față de solvent și bromtalat de albastru — maxilon față de solvent (fig. 2). Din studierea spectrelor a rezultat că maximum de absorbție pentru colorant se află la 610 nm, pentru complexul cu In (III) la 630 nm, iar pentru cel de Tl (III) la 640 nm. Se constată, deci, o deplasare batocromă a maximului de absorbție al combinațiilor complexe față de al colorantului cu atît mai mult, cu cît greutatea moleculară a combinației este mai mare. Deplasarea spre lungimi de undă mai mari o atribuie formării unor complecși cu transfer de sarcină de tipul $\tau - \pi$.

Prin absorbirea energiei de transfer de sarcină de la donor la acceptor EDA ($h\nu_{TS}$), respectiv prin iradierea cu lungimea de undă corespunzătoare, se trece de la starea fundamentală a compusului în care predomină forma neionică, la starea sa excitată, în care forma ionică este predominantă, după schema EDA:

$$(D\ldots A,\ D^{+}\ldots A^{-}) \xrightarrow{h\nu_{TS}} (D^{+}\ldots A^{-},\ D\ldots A).$$

3. *Aciditatea soluției apoase* influențează asupra formării și separării combinației complexe. Aciditatea mediului de reacție a variat de la 0,4 la 4,4 N cu HBr de 40%, realizîndu-se totodată acidocomplecșii H In Br_4 și HTl Br_4 necesari combinării cu colorantul ales. Figura 3 reprezintă variația absorbanței în funcție de aciditatea soluției. Din datele experiențelor rezultă că reacția decurge în condiții optime cînd concentrația acidului în soluție este 2,7 N pentru compusul cu In (III) și de 2 N pentru compusul cu Tl (III). La aciditați mari (fig. 3) se extrage acidocomplexul, colorantul fiind reținut în faza apoasă (faza organică se decolorează vizibil — absorbanța scade).

De remarcat faptul că formarea complexului cu $TlBr_4^-$ este condiționată de o anumită concentrație (2N) a HBr (a protonilor), în timp ce reacția similară cu $InBr_4^-$ decurge în limite largi de *p*H, de la 2 la 3,4 N, condiție analitică importantă în formarea și separarea combinațiilor complexe. Rezultă că lucrîndu-se la o aciditate a mediului de 3,4 N HBr, cu o concentrație de reactiv mai mare ($5 \cdot 1{,}74 \cdot 10^{-4}$ M) și cu o extracție în benzen-metiletilcetonă (2 + 1) se poate realiza separarea selectivă a indiului de taliu, cînd taliul se găsește în soluție în concentrație mai mică sau cel mult egală cu aceea a indiului.

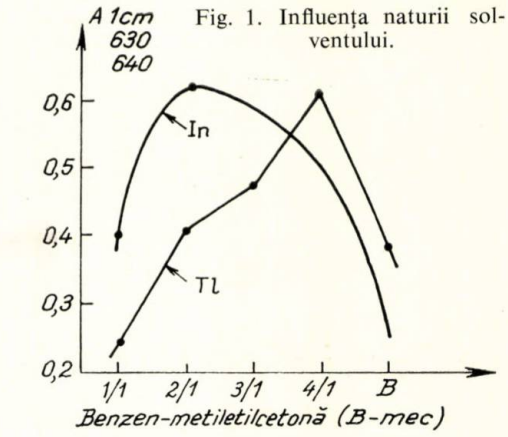


Fig. 1. Influența naturii solventului.

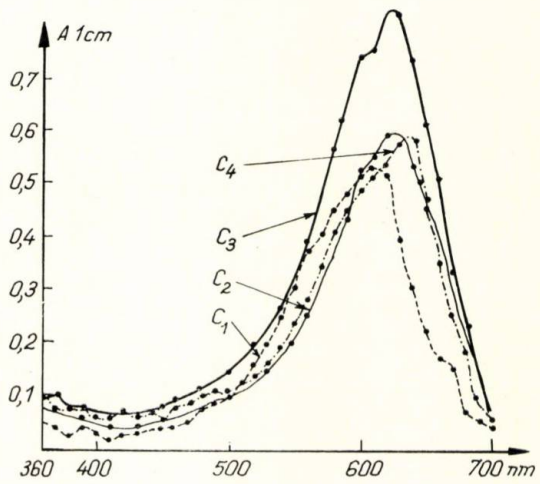


Fig. 2. Spectre de absorbție electronică:
C_1 — reactiv 1,5. 10^{-5} g/ml apă; C_2 — complex In 10 μg/10 ml B. mec. (2+1) — martor; C_3 — complex In 10 μg/10 ml. B. mec. (2+1) — solvent; C_4 — complex Tl 10 μg/10 ml. B. mec. (4+1) — solvent.

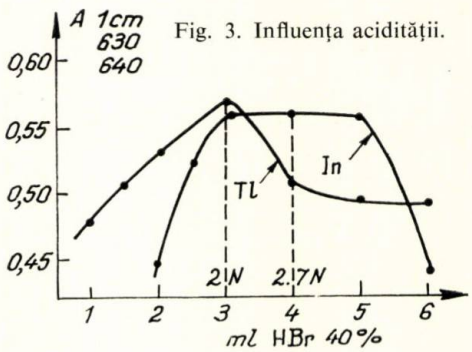


Fig. 3. Influența acidității.

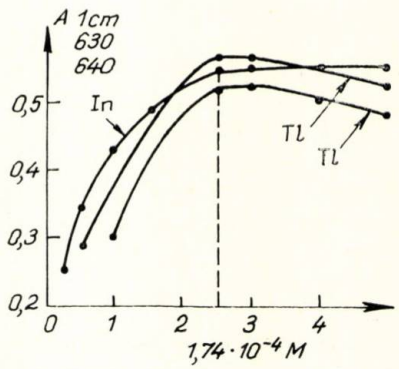


Fig. 4. Influența concentrației reactivului.

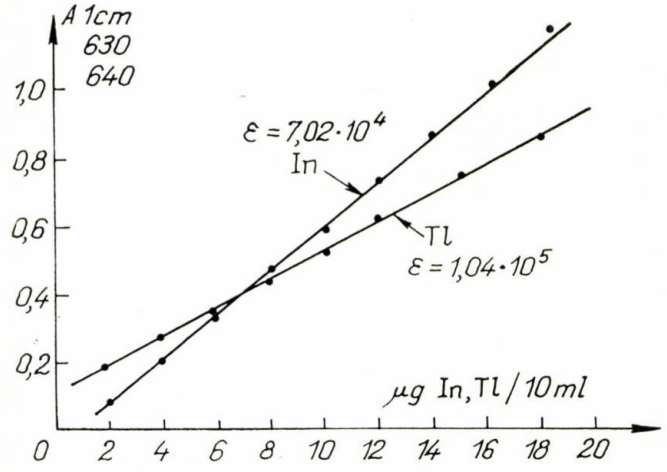


Fig. 5. Graficul de etalonare.

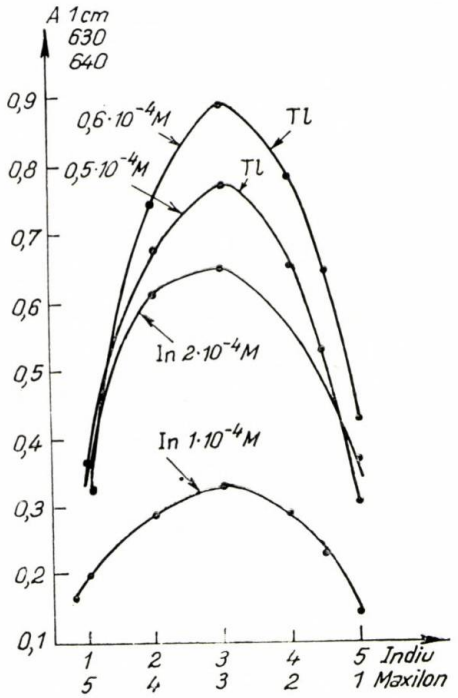


Fig. 6. Raport de combinare.

4. *Concentrația reactivului* (a colorantului albastru-maxilon GRL) influențează asupra formării și extracției combinației complexe. S-a folosit o soluție apoasă $1{,}74 \cdot 10^{-3}$ M de colorant (pur). În mediul apos 2,7 N în HBr pentru reacția cu In (III) și 2 N HBr pentru Tl (III) s-au folosit concentrații crescînde de reactiv de la 0,5 la 6 ml. Din studiile spectrofotometrice rezultă că concentrația colorantului trebuie să fie de $2{,}5 \cdot 1{,}74 \cdot 10^{-4} = 4{,}35 \cdot 10^{-4}$ M/l în soluția finală (fig. 4). Toate fotometrările s-au executat asupra extraselor în benzen-metiletilcetonă (2 + 1), respectiv (4 + 1).

5. *Graficul de etalonare.* Studiul dependenței absorbanței extraselor organice ale combinațiilor complexe obținute de concentrația In (III), respectiv a Tl (III), arată că complecșii formați și soluțiile lor se supun legii Bouguer-Lambert-Beer în limitele 1—18 μ g metal/10 ml soluție, dovedind o mare sensibilitate a reacției. Pe baza determinărilor executate la 630 nm, respectiv 640 nm, s-au trasat curbele de etalonare (fig. 5). În tabela 1 se dau datele corespunzătoare.

Tabela 1

CURBELE DE ETALONARE

μg In	Absorbanța In	μg Tl	Absorbanța Tl
2	0,094	2	0,200
4	0,204	4	0,260
6	0,338	6	0,325
8	0,454	8	0,400
10	0,578	10	0,520
12	0,740	12	0,620
14	0,855	15	0,750
16	0,950	18	0,860
18	1,220		

Intensitatea culorii atinge imediat valoarea maximă și este stabilă 16 ore. Astfel, probe cu absorbție de 0,680 și 0,450 prezintă după 16 ore valorile 0,688 și 0,453; se deduce că în acest interval de timp nu s-au produs reacții secundare. Repetînd experiențele cu probe de același conținut în indiu și taliu s-au reprodus aceleași absorbanțe.

Coeficienții molari de absorbție, pentru extractanții folosiți și pentru condițiile optime stabilite au valorile: 70 200 pentru brominatul de albastru-maxilon și 104 000 pentru bromtalatul de albastru-maxilon. Valorile ridicate ale absorbției molare caracterizează, de asemenea, marea sensibilitate a reacțiilor.

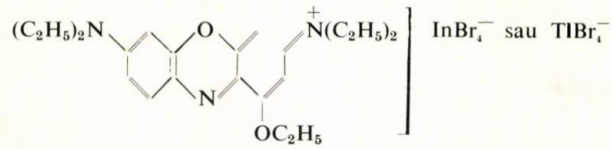
Astfel, albastru-maxilon GRL dă complecși stabili și reacții sensibile, reproductibile și determinări exacte atît cu In (III), cît și cu Tl (III), care se pot separa prin extracție selectivă între ele (datorită condițiilor deosebite create), precum și de alte metale. În modul arătat studiile spectrofotometrice efectuate pot duce la noi metode spectrofotometrice, de determinare cantitativă a indiului și taliului, pe care autoarea își propune a le experimenta și aplica la determinări din minereuri, concentrate și subproduse industriale ale acestora, într-o lucrare viitoare.

6. *Determinarea raportului de combinare.* S-a determinat mai întîi puritatea reactivului prin metoda precipitării cu o soluție 0,1 N de $K_2Cr_2O_7$ [11] și s-a găsit 32%. Puritatea coloranților nu influențează rezultatele dacă se păstrează în probe același conținut în colorantul pur.

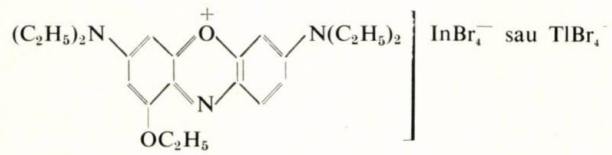
Ținînd seama de puritatea colorantului s-au pregătit soluții izomolare $1 \cdot 10^{-4}$ M și $2 \cdot 10^{-4}$ M pentru combinația cu In (III); $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ M și $0{,}6 \cdot 10^{-4}$ M pentru combinația cu Tl (III).

Folosind modul de lucru indicat și păstrînd constant volumul fazei apoase (10 ml) s-a aplicat metoda variațiilor continui; s-a mărit treptat volumul soluției cu metalul cercetat, micșorînd corespunzător volumul soluției izomolare de reactiv, suma volumelor rămînînd tot timpul constantă. S-au fotometrat extrasele obținute, apoi s-au trasat curbele (fig. 6). Absorbanța maximă corespunde raportului molar 1/1 al componenților combinațiilor formate. Metoda Job s-a funda-

mentat teoretic şi pentru asemenea sisteme bifazice [12]. Astfel, s-a stabilit că un anion $InBr_4^-$ sau $TlBr_4^-$ reacţionează cu un singur cation al colorantului, adică o singură grupare amino funcţionează cationic. Aceasta duce la următoarea formulare a compoziţiei combinaţiilor studiate:



adică sub forma a două structuri parachinoide; sau sub forma structurii ortochinoide (sare de oxoniu):



Suprapunerea proprietăţilor acestor structuri extreme constituie structura de bază.

7. *Determinarea constantei de echilibru.* Pentru a aproxima valoarea constantelor de instabilitate ale complecşilor obţinuţi s-au folosit mai multe serii de soluţii neizomolare [12], precum şi metoda gradului de disociere [13, 14] determinat pe baza datelor experimentale spectrofotometrice.

În figura 7 se redă variaţia absorbanţei în funcţie de concentraţiile a cîte două serii de amestecuri de soluţii neizomolare pentru In (III) — albastru maxilon şi pentru Tl (III) — albastru maxilon. Pe fiecare curbă s-a determinat compoziţia maximă „x" corespunzătoare absorbanţei maxime şi cunoscînd concentraţia celor două soluţii neizomolare şi raportul stoichiometric m/n s-au putut calcula constantele de instabilitate ale complecşilor (după formula cunoscută).

Pentru calculul K_i pe baza gradului de disociere al complecşilor s-au folosit relaţiile:

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m}$$

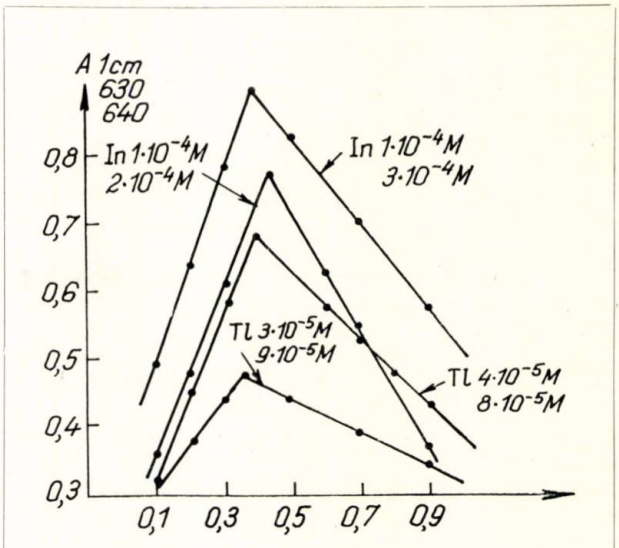


Fig. 7. Determinarea valorii „x".

A_m este absorbanţa probei în prezenţa excesului de reactiv;

A_s — absorbanţa probei în prezenţa unei cantităţi stoichiometrice de reactiv.

$$K_i = \frac{n^n \cdot \alpha^{n-1} \cdot C^n}{(1 - \alpha)},$$

pentru cazul unui compus al cărui raport de combinare Me/L este $1/n$; C = concentraţia metalului (Me); întrucît raportul de combinare al complecşilor cercetaţi $Me/L = 1/1$, se obţine relaţia după care s-a calculat:

$$K_i = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)}$$

În tabelele 2 şi 3 se dau valorile rezultate pentru constantele de instabilitate, calculate prin studierea datelor experimentale obţinute asupra celor două serii de

Tabela 2

APROXIMAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE A COMPUSULUI In (III) — ALBASTRU MAXILON GRL

Nr. crt.	Concentraţia molară		$p = \frac{G\ (col)}{G\ (In)}$	$x_{max.}$	α	K_i
	In (III)	colorant				
1	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	3	0,38	—	$5,6 \cdot 10^{-5}$
2	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	2	0,43	—	$6,0 \cdot 10^{-5}$
3	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$A_s = 0,083$;	$A_m = 0,680$ (cu exces)	0,87	$6,3 \cdot 10^{-5}$
4	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$A_s = 0,294$;	$A_m = 1,350$ (cu exces)	0,78	$5,4 \cdot 10^{-5}$

Tabela 3

APROXIMAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE A COMPUSULUI Tl (III) — ALBASTRU MAXILON GRL

Nr. crt.	Concentraţia molară		$p = \frac{G\ (col)}{G\ (Tl)}$	$x_{max.}$	α	K_i
	Tl III	colorant				
1	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	2	0,38	—	$3,2 \cdot 10^{-6}$
2	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	3	0,35	—	$2,6 \cdot 10^{-6}$
3	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$A_s = 0,270$;	$A_m = 0,485$ (cu exces)	0,44	$1,73 \cdot 10^{-6}$
4	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$A_s = 0,550$;	$A_m = 0,950$ (cu exces)	0,42	$2,8 \cdot 10^{-6}$

soluții neizomolare pentru fiecare complex, cu In (III) și cu Tl (III) și pe baza gradelor de disociere ale complecșilor.

Din compararea rezultatelor celor două metode se deduce apropierea între valorile K_i, precum și stabilitatea compușilor cercetați.

În concluzie, albastru-maxilon GRL, din clasa coloranților oxazinici bazici, care are remarcabile calități de reactiv analitic, a permis o dezvoltare a cercetării în domeniul complecșilor cu In (III) și Tl (III), ținînd seama de faptul că nu au fost studiate asemenea combinații cu mulți dintre coloranții acestei clase.

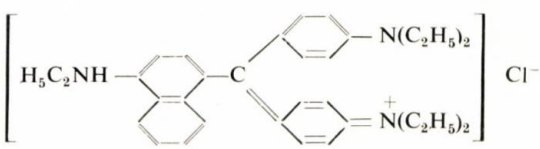
Bibliografie

1. Schang-Chien Hsii și Ching-Chi Wang. K'o Hsüeh Tung Pao, **13**, 1959 p. 430; Chem. Abstr. **54**, 4260 g, 1960.
2. Liteanu, C. și Cordoș, E. Bull. Inst. Polit. Iași **3—4**, 1961, p. 127.
3. Matsuo, T., Funada, S., Coide, H. și Suzuki, M. Bunseki kagaku, **8**, nr. 13, 1964 p. 763.
4. Babko, K. A. și Chalaya, I. Z., Zh. Anal. khim. **18**, nr. 5, 1963 p. 570.
5. Glovadskii, Ia, Golovina, P. A., Levshim, V. L. și yu Mittsel, Zh. Anal. Khim. **19**, nr. 6, 1964 p. 693.
6. Popa, Gr. și Pătroescu, C., Anal. Univ. București Chim. **1**, 1966, p. 51; Rev. Roum, Chim. **12**, 1967, p. 447; Rev. Chim. București **18**, 1967, p. 300; **18**, 1967 p. 244.
7. Șerbănescu, A., Costinescu, P. și Constantinescu, C., VI-ème Symposium International de Microchimie — Graz, Autriche 7—11/9, 1970.
8. Radu, A., Rev. Chim., București **6**, 1958, p. 326.
9. Campbell, E., Miligan, M. F. și Lindsey, J. A., Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **20**, 1959 p. 23.
10. Voskresenskaya, T. N., j. Anal. khim. **11**, 1956 p. 585; Zavodsk. Lab. **24**, 1958 p. 395.
11. Lastovski, P. R. și Weinstein, I. Io. Analiza tehnică în industria produselor intermediare și a coloranților. Cap. XIII, Goshimizdat, Moscova, Leningrad, 1958.
12. Irving, H. și Pierce, T. B. J. Chem. Soc. 1959, p. 2 565.
13. Harvey, A. E. și Manning, D. L. J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950 p. 4 488.
14. Majundar, A. K. și Savariar, C. P. Analyt. Chim. Acta, **21**, 1959 p. 47.

Polixenia Costinescu, Cecilia Constantinescu și Gh. Bănățeanu

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL COMBINAȚIEI IONULUI $[GaCl_4]^-$ CU VICTORIA REIN BLAU BO

În continuarea cercetărilor efectuate, cu privire la unele elemente capabile să formeze anioni complecși care dau compuși cu cationii organici ai unor coloranți [1—6], s-a studiat spectrofotometric clorgalatul de Victoria rein blau BO și s-a folosit apoi această combinație pentru determinarea cantitativă a urmelor de galiu din cinci probe de minereuri.



Albastrul Victoria, un colorant cu greutate moleculară mare (553,45) se dizolvă în apă dînd o colorație albastră. În mediu de HCl soluția devine galbenă portocalie și formează cu $[GaCl_4]^-$ tetraclorgalatul, care se stabilizează prin extracție în solvenți organici.

Pentru folosirea albastrului Victoria ca reactiv analitic au fost necesare numeroase determinări experimentale asupra comportării complexului cu galiu. S-au cercetat: spectrele de absorbție ale colorantului în fază apoasă și a complexului în fază organică, natura solventului în care se efectuează extracția compusului format, aciditatea soluției apoase, influența concentrației reactivului și stabilitatea clorgalatului de albastru Victoria; s-a trasat curba de etalonare, s-a determinat raportul de combinare metal-ligand și constanta de instabilitate.

Partea experimentală

Aparatură. Pentru formarea și separarea clorgalatului de albastru Victoria s-au folosit pîlnii de separare de circa 25 ml, iar determinarea absorbanțelor soluțiilor organice s-a făcut cu spectrometrul Jobin-Yvon.

Reactivi. Soluție etalon de galiu [6] în acid clorhidric 6 N cu un conținut de 10 μg/ml, soluție de albastru Victoria 0,5% în HCl 6N, soluție de clorură titanoasă 15% proaspăt redusă, cadmiu metalic spongios, benzen și metiletilcetonă.

Modul de lucru. S-au introdus în pîlnii de separare de circa 25 ml cîte 10 μg galiu, 2 ml soluție de albastru Victoria 0,5% și s-a adus la volum de 5 ml cu HCl 6 N. S-a amestecat bine, apoi s-a extras clorgalatul de albastru Victoria cu cîte 5 ml solvent sau amestec de solvenți, prin agitare 2 minute; după separarea fazelor, extractele organice se trec în cuve de 1 cm grosime filtrîndu-se prin vată de sticlă și apoi se fotometrează la $\lambda = 650$ nm. Probele martor se pregătesc în aceleași condiții, dar fără să se adauge soluție de galiu.

Stabilirea condițiilor optime de reacție

Solventul. În studiul efectuat pentru alegerea solventului s-a urmărit ca extracția să se producă rapid, separarea fazelor să fie netă, iar solventul să nu extragă

în proba-martor colorant sau cît mai puțin posibil. S-au folosit mai mulți solvenți sau amestecuri, fiecare dînd un anumit coeficient molar de absorbție. Extractibilitatea maximă s-a obținut cu benzen — metiletilcetonă (8:1); calculîndu-se ε s-a obținut valoarea $4{,}04 \cdot 10^{-4}$ moli^{-1} cm^{-1}.

Absorbanța. S-au determinat spectrele de absorbție ale unei soluții apoase de albastru Victoria $5 \cdot 10^{-4}$ g în 100 ml apă și a compusului clorgalat de albastru Victoria de concentrație 10 μg galiu și 1 ml reactiv 0,5% în 5 ml B — MEC (8:1) (fig. 1). Spectrul colorantului în apă are un maximum la $\lambda = 610$ nm, iar a tetraclorgalatului la $\lambda = 630$ nm și la această lungime de undă s-au efectuat apoi toate măsurătorile.

Aciditatea soluției apoase influențează formarea și separarea combinației complexe. Crescînd aciditatea soluției, de la 2,4—7,2 N HCl s-a găsit că aciditatea optimă este 5,4 N HCl. În toate determinările efectuate s-a folosit aciditatea 5,4 N HCl.

Concentrația reactivului influențează de asemenea formarea și separarea combinației complexe. Mărind cantitatea de albastru Victoria de concentrație 0,5% de la 0,1—2,5 ml s-a constatat (fig. 3) o creștere a absorbanței pînă la un adaos de 2 ml colorant după care aceasta rămîne constantă.

Interferența ionilor străini. S-au cercetat acei ioni care pot interfera cu galiu, adică: indiu, taliu, fier, stibiu, vanadiu și aur. În condițiile optime de reacție, menținînd constantă concentrația galiului și adăugînd cantități variabile din alți ioni în prezență de $TiCl_3$, s-a ajuns la concluzia că următorii ioni interferă în ordinea arătată:

$$Tl\,(III) > In\,(III) > Sb\,(V) > Fe\,(III) > V\,(V) > Au\,(III)$$

Graficul de etalonare. Ținîndu-se seamă de condițiile optime stabilite s-a trasat curba de etalonare (fig. 4) care arată că absorbanța soluției (B-MEC) crește liniar cu concentrația galiului între limitele 1—15 μg galiu/5 ml, adică acesta constituie domeniul de aplicabilitate al legii Lambert-Beer. Intensitatea culorii atinge valoarea maximă după 10 min.

Raportul de combinare în condițiile de reacție stabilite s-a cercetat după ce s-a determinat puritatea colorantului [7, 8, 9]. S-a experimentat cu soluții izomolare $C = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ M și $1 \cdot 10^{-3}$ M. Din figura 5 se constată că raportul molar este 1:1. Deci anionul $GaCl_4$ reacționează cu un singur cation al colorantului.

Constanta de instabilitate. Respectînd condițiile reacției, pentru determinarea constantei de instabilitate s-au folosit două perechi de soluții neizomolare. $C_1 = (1 \cdot 10^{-4}$ moli/l $GaCl_3$ și $5 \cdot 10^{-4}$ moli/l albastru Victoria) și $C_2 = (1 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ moli/l $GaCl_3$ și $5 \cdot 10^{-4}$ moli/l albastru Victoria). Din graficele trasate pentru absorbanțele găsite s-au obținut pentru x valorile: 0,48 respectiv 0,43. Constanta de instabilitate s-a calculat cu ajutorul relației de mai jos, valabilă pentru cazul în care raportul stoechiometric m/n este 1/1:

$$K_i = \frac{G\,[(1 + p)\ x - 1]^2}{(p - 1)\ (1 - 2\ x)}$$

în care G este concentrația molară a galiului.

Tabala 1

Concentrația molară		$p = \frac{G'}{G}$	x_{max}	K_i
G $GaCl_3$	G' VB			
$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	5	0,48	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	3	0,43	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$

Valoarea medie $K_i = 2{,}0.10^{-3}$

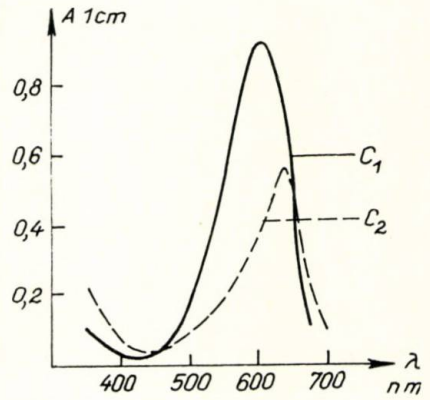


Fig. 1. Spectrul de absorbție:
$C_1 = 5 \cdot 10^{-4}$g/100 ml apă; C_2 = 10 μg Ga. 1 ml VB 0,5%, 5 ml (B — Mec).

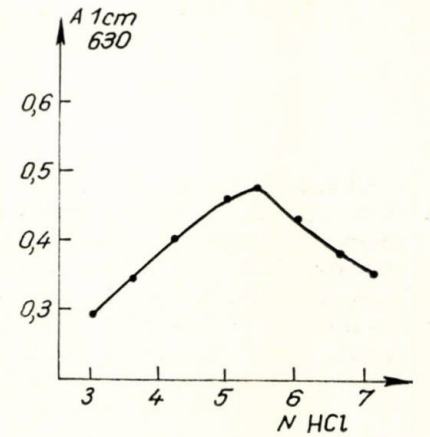


Fig. 2. Influența acidității.

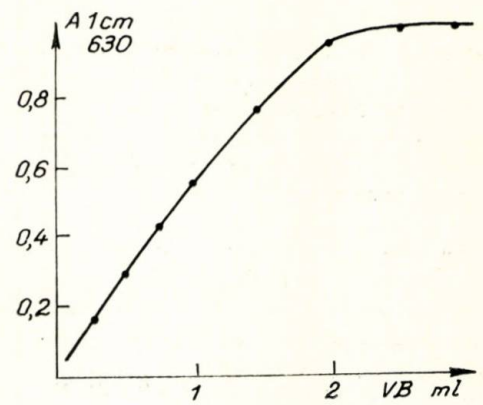


Fig. 3. Influența concentrației reactivului VB = 0,5%.

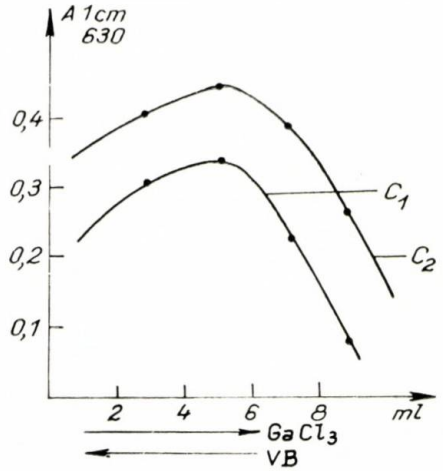


Fig. 4. Raport de combinare:

C_1 = concentrația 0,5. 10^{-3} M; C_2 = concentrația $1 \cdot 10^{-3}$ M.

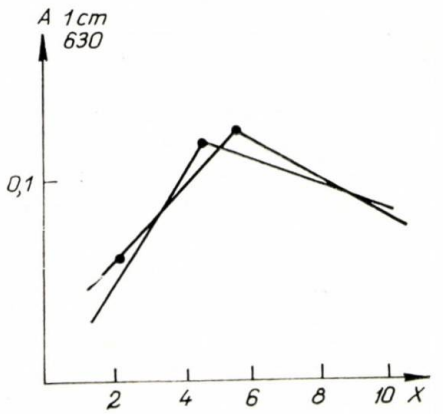


Fig. 5. Curba de calibrare.

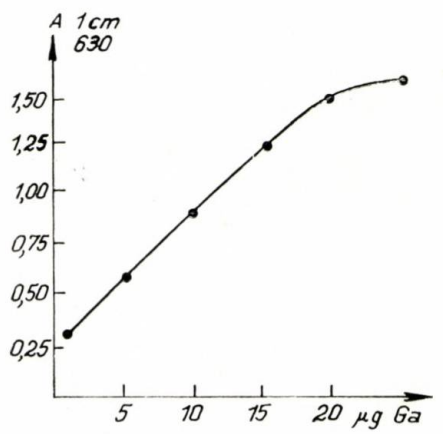


Fig. 6. Determinarea valorii x:
X = 0,48; X = 0,43.

Determinarea urmelor de galiu din probele de minereu

Pe baza rezultatelor obținute s-a elaborat o metodă pentru determinarea urmelor de galiu, care a fost aplicată la dozarea cantitativă a galiului din cinci probe. Metoda de lucru comportă trei operațiuni: 1) dezagregarea probelor de analizat; 2) formarea și extragerea tetraclorgalatului de albastru Victoria și 3) măsurarea absorbanței soluției (benzen-metiletilcetonă).

Se dezagregă circa 0,25 g probă fin mojarată: prin tratarea cu amestec de HF și H_2SO_4 se îndepărtează silicea, iar partea insolubilă se topește cu persulfat de potasiu pînă la îndepărtarea vaporilor de SO_3; reziduul se reia cu HCl 1:1, se încălzește ușor pirosulfat și se trece soluția în balon de 25 ml.

Interferența celorlalți ioni care însoțesc galiul în minereu se înlătură prin cimentare cu cadmiu metalic, adăugîndu-se 0,5 g cadmiu spongios. Conținutul balonului se aduce apoi la semn cu HCl 1:1. Din această soluție se trec 2 ml într-o pîlnie de separare, se adaugă 1 ml clorură titanoasă proaspăt redusă (are culoarea roz-mov) și 1,5 ml soluție de reactiv 0,5%, după care se aduce la volum de 5 ml cu soluție clorhidrică 5,4 N. După amestecare se adaugă 5 ml amestec B-MEC (8:1), se agită 2 min, se lasă în repaos pînă la 10 min, după care faza organică se trece în cuve de 1 cm grosime, măsurîndu-se absorbanța la $\lambda = 630$ nm. Conținutul de galiu s-a determinat din curba de etalonare trasată în prealabil în aceleași condiții de lucru cu cantități de galiu cuprinse între 0,05—2 μg galiu/ml. Rezultatele obținute la cele cinci probe sînt trecute în tabela 2 alături de determinările făcute cu 8-oxichinolină după metoda E.B. Sandell [10].

Tabela 2

Nr. crt.	Cantitatea de probă, g	Metoda cu 8-oxichinolină p.p.m.	Metoda cu albastru Victoria p.p.m.
1	0,2656	33,40	32,70
2	0,2720	57,00	58,20
3	0,2686	71,90	72,40
4	0,3128	61,50	60,40
5	0,2736	17,40	18,10

Rezultatele obținute sînt reproductibile, iar erorile se încadrează între limitele admise în determinările spectrofotometrice.

Bibliografie

1. Armeanu, V. și Costinescu, P., Studii și cercetări chimice Acad. R.S.R. **13**, nr. 12, 1965, p. 1 223—1 229.
2. Drăgulescu, C. și Costinescu, P., Revue roumaine de chimie **10**, nr. 12, 1965, p. 1 267—1 270.
3. Costinescu, P., Buletinul I.P.G.G. **XIV**, 1965, p. 245—250.
4. Costinescu, P., Șerbănescu, A. și Constantinescu, C., A 3-a conferință de chimie Analitică 24—29 august 1970 Budapesta, p. 171—177.
5. Costinescu, P. și Bănățeanu, Gh., Buletinul IPGG, **XVIII**, 1972, p. 79—84.
6. Armeanu, V. și Costinescu, P. Talanta **14**, 1967, p. 699—704.
7. Constantinescu, C., Rev. chim. analitică, **23**, nr. 12, 1972, p. 243.
8. Specker, H. și Jackwerth, E., Z. Anal. Chem. **167**, 1959, p. 417.
9. Specker, H., Cramer, M. și Jackwerth, E., Angew. Chem., **71**, 1969, p. 492.
10. Sandell, E. B., "Colorimetric Determination of trace of Metals" Interscience Publishers Inc., New-York, 1959, p. 471.

M. Benţa şi I. Rîcă

Studiul comparativ al unor metode de analiză spectrală de emisie a zgurelor şi minereurilor aglomerate

În ultimul deceniu s-au efectuat numeroase cercetări în scopul aplicării metodelor spectrale de emisie la analiza materialelor pulverulente de natură siderurgică — zgure, minereuri, aglomerate, fondanţi etc.

Aceste cercetări au urmărit reducerea timpului de analiză în condiţiile unei precizii şi exactităţi acceptabile pentru controlul proceselor tehnologice.

Problema a fost rezolvată, prin fabricarea spectrometrelor cu citire directă — de emisie optică, s-au de fluorescenţă a razelor X —, concomitent cu utilizarea unor noi tehnici de pregătire şi introducere a probelor în spaţiul de excitare [1—7].

Privitor la modul de pregătire a probelor s-au concretizat două linii:

a. Probele sînt supuse unui tratament fizic prealabil introducerii în spaţiul de excitare. Acest tratament cuprinde sfărîmarea probei şi amestecarea ei cu un tampon spectrochimic adecvat, care conţine şi standardul intern.

b. Probele sînt supuse unui tratament fizico-chimic prealabil introducerii în spaţiul de excitare. Tratamentul constă fie în aducerea probei în soluţie, fie în topirea ei în prezenţa unui fondant adecvat.

Tratamentul fizico-chimic oferă următoarele avantaje:

— aduce probele de natură diferită la o formă unitară;

— se pot folosi cu succes etaloane sintetice;

— se poate introduce uşor un standard extern adecvat;

— înlătură efectul deranjator al unor componenţi.

În ce priveşte modul de introducere a probelor în spaţiul de excitare s-au pus la punct mai multe tehnici şi anume:

a. Pentru probele sub formă de pulberi:

— depunerea în craterul unui electrod;

— pulverizarea în spaţiul dintre electrozi;

— transportul cu ajutorul unei maşini cu bandă;

— pastilarea şi utilizarea pastilei drept contraelectrod compact.

b. Pentru probele aduse în soluţie:

— depunerea în craterul unui electrod;

— pulverizarea în spaţiul dintre electrozi;

— antrenarea sub forma unei pelicule subţiri cu ajutorul unui electrod rotativ.

La analiza materialelor pulverulente din siderurgie: zguri, minereuri, aglomerate, cea mai largă aplicabilitate au căpătat-o metodele care folosesc topirea probei în prezenţa unui fondant, urmată de sfărîmarea topiturii, amestecarea şi pastilarea acesteia cu grafit [8—13].

În această lucrare se vor prezenta cîteva rezultate obţinute la analiza spectrală de emisie a unor zguri, minereuri aglomerate şi fondanţi, examinînd posibilităţile ce le oferă atît tehnica cu înregistrare fotografică, cît şi cu înregistrare fotoelectrică.

Se examinează de asemenea eficienţa analitică a operaţiei de topire cu un fondant tampon, în procesul de pregătire a probelor.

Principiul metodei ce constituie obiectul acestei lucrări constă în următoarele:

Proba fin măcinată se topeşte într-un creuzet de grafit, în prezenţa unui fondant, pe bază de tetraborat de litiu ce mai conţine cobalt şi beriliu drept standard intern pentru analiză. Topitura se sfarmă şi se amestecă cu pulbere de grafit, apoi se pastilează. Pastila astfel obţinută se supune excitării în regim de scînteie. Înregistrarea spectrului se face fie fotografic (spectrografic) fie fotoelectric (spectrometric).

Lucrările experimentale s-au efectuat în condiţiile de dotare a laboratoarelor CSH, care dispune de 2 spectrometre optice de tip Cuantovac ARL (model 15 000 şi 31 000), precum şi de un spectrograf de mare dispersie, tip PGS-2 m.

Condiţii experimentale

Materiale şi utilaje:

— Amestec fondant tip Dannielsson — de Beer, avînd compoziţia următoare:

— $Li_2B_4O_7 \cdot 5\ H_2O$	70 %
— B_2O_3	15 %
— SrO	7,3 %
— Co_2O_3	7,7 %
— BeO	0,04 %

(Fondantul se utilizează după o prealabilă topire şi sfărîmare).

— Grafit spectral pulverulent pastilabil.

— Creuzete de grafit cu dimensiunile 30 ⌀ × × 35 mm. Un creuzet rezistă la circa 50 de topiri la 1150°C fără atmosferă protectoare.

— Cuptor cu cameră.

— Moară oscilantă.

— Presă hidraulică.

— Matriţă pentru pastilare cu diametrul inferior de 25 mm (construcţie proprie).

Observaţii

Deoarece beriliul este toxic şi totodată în procesul de pregătire al probelor se lucrează cu materiale pulverulente este necesar să se prevadă la locul de muncă un sistem de ventilaţie eficace.

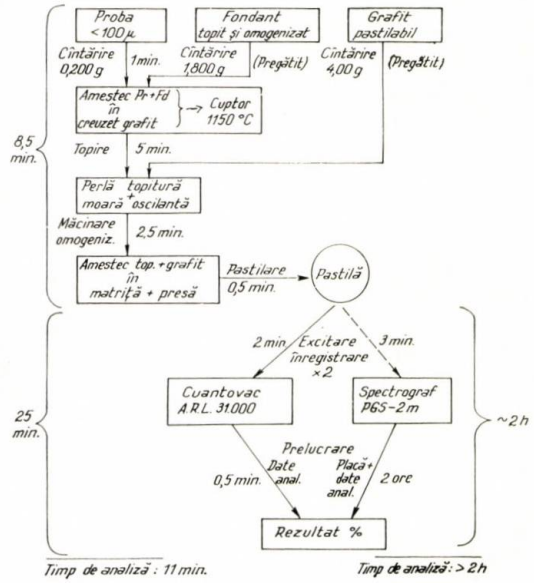


Fig. 1. Schema generală a metodei spectrale de analiză cu topirea prealabilă a probei:

Obs.: fără topire, analiza la cuantovac durează numai 6—7 min;

Modul de pregătire a probelor (fig. 1)

Se cîntăresc 0,200 g, probă fin mărunțită și trecută prin sita cu 6000 ochiuri/m^2 și se adaugă peste 1,800 g amestec fondant într-un creuzet de grafit. Proba în amestec cu fondantul se topește la 1150°C timp de 5 minute. Topitura care nu aderă la pereții creuzetului de grafit se toarnă pe o placă de cupru pentru răcire. Proba sticloasă ce rezultă se introduce în moara oscilantă în care s-a adăugat în prealabil 4 g grafit și se sfarmă timp de 2,5 minute.

Amestecul de topitură — grafit se introduce în matriță și se pastilează cu ajutorul presei hidraulice la 35 t timp de 30 s.

Una din fețele pastilei se șlefuiește cu hîrtie abrazivă cu granulația 250, apoi se șterge cu hîrtie de filtru calitativă după care se supune analizei.

Etalonarea și calcularea rezultatelor

Parametrii analitici utilizați atît pentru cuantovacul ARL 31 000 cît și pentru spectrograful PGS-2 sînt prezentați în tabela 1.

Etalonarea s-a făcut în condițiile de lucru descrise cu ajutorul a 10 probe de zgură S.M., OE și de furnal analizate în prealabil prin metode chimice, cît și cu ajutorul a trei probe-etalon BAS (Anglia) din care o zgură și două minereuri.

Tabela 1

PARAMETRI ANALITICI PENTRU ANALIZA MATERIALELOR NEMETALICE LA CUANTOVACUL ARL 31 000 ȘI SPECTROGRAFUL PGS — 2 m.

Aparatul	Elem.	Lungime de undă (Å)	Component și domeniul de concentrație, %	Parametri de excitare	Observații
Cuantovac ARL 31000	Co	—3518,4	St. int.	— Regim de excitare: Scînteie de în. tens. $V = 12$ KV $C = 7500$ $L = 360$ μH Nr. descărc: 100/s — Electrozi: Grafit: EK_1 Unghi: 90° Dist.: 3 m/m — Timp presc./întegr. 10/20 s	Se utilizează standul de excitare în aer
	Be	—3130,0	St. int.		
	Ca	—3179,3	CaO: 5÷60		
	Mg	—2790,7	MgO:0,2÷20		
	Si	—2881,6	SiO_2: 1÷50		
	Fe	—2395,6	Fe: 0,2÷50		
	Mn	—2593,7	Mn: 0,2÷20		
	Al	—3082,2	Al_2O_3:0,2÷15		
Spectrograful PGS-2 m.	Ca	3706,03— —Co 3704,04	CaO: 15÷60	— Regim de excitare: Scînteie de în. tens. $V = 10$ KV $C = 6$ nF $L = 0$ — Electrozi: Grafit: EK_1 Unghi: 90° Dist.: 2 m/m — Timp presc/înreg. 20/25 s	— Placă foto: Ilford proces N 40 9×24 — Developare: Reactiv: ORVO 111 Timp.: 2 min — Oprire: Reactiv: sol. Acid acetic 1% Timp: 30 sec. — Fixare: Reactiv: tiosulfat de sodiu 25% Timp: 3 min. — Spălare: 10 min. — Uscare: 5 min. — Fotometrare: cu fotometrul rapid G_2.
	Ca	3158,8— —Co 3159,6	CaO: 1÷30		
	Mg	2779,8— —Co 2775,5	MgO:0,2÷20		
	Si	28816— —Co 2871,2	SiO_2: 2÷40		
	Fe	2599,3 —Co 2614,3	Fe: 0,2÷20		
	Fe	2861,2— —Co 2871,2	Fe: 10÷70		
	Mn	2933,6— —Co 2954,7	Mn: 0,2÷15		
	Al	3082,2— —Co 3082,6	Al_2O_3: 1÷20		

Tabela 2

ABATEREA STANDARD *S* ŞI COEFICIENTUL DE VARIAŢIE *C.V.* AL REZULTATELOR OBŢINUTE LA CUANTOVACUL ARL 31 000 ŞI SPECTROGRAFUL PGS-2 m. PENTRU 2 ZGURE CU CONCENTRAŢII DIFERITE ŞI CÎTE 12 DETERMINĂRI PRIN METODA TOPIRII

Component	Concentraţie, %	Cuantovac		Spectrograf	
		S	*CV*	*S*	*CV*
CaO	36,0	0,85	2,4	0,98	2,7
	46,9	1,16	2,5	0,85	1,8
MgO	2,82	0,07	2,5	0,076	2,7
	10,5	0,40	3,8	0,47	4,5
SiO_2	12,4	0,34	2,7	0,25	2,0
	33,9	0,43	1,3	0,70	2,1
Al_2O_3	4,7	0,08	1,7	0,09	1,9
	6,4	0,09	1,4	0,09	1,4
Fe	0,55	0,041	7,5	0,047	8,6
	13,6	0,52	3,8	0,40	2,9
Mn	6,6	0,24	3,6	0,32	4,8
	8,9	0,40	4,5	0,43	4,8

Curbele de etalonare au fost trasate în coordonate (div., C%) la cuantovac şi (ΔP — log C%) la spectrograf. Cobaltul s-a folosit ca standard intern unic atît la cuantovac, cît şi la spectrograf, fapt deosebit de avantajos pentru raţionalizarea sistemului de lucru.

Analiza propriu-zisă constă în efectuarea a trei înregistrări paralele şi medierea rezultatelor extrase din curbele de etalonare.

Discuţia rezultatelor

Au fost examinate performanţele analitice ale metodei descrise mai sus pentru ambele variante de înregistrare a spectrelor.

În tabela 2 se prezintă abaterea standard *S* şi coeficientul de variaţie *CV* pentru cele două tehnici de înregistrare a spectrelor. Pentru înregistrarea acestor parametri s-au folosit rezultatele obţinute pe cîte 12 pastile de zgură provenite de la două probe diferite.

Concordanţa dintre rezultatele spectrale şi chimice este ilustrată în tabela 3, unde se prezintă rezultatele comparative pentru 15 probe de natură diferită.

În scopul stabilirii eficienţei analitice a operaţiunii de topire, s-au efectuat analize paralele pe probe de zgură, minereu şi aglomerat autofondant, o parte din probe fiind pastilate prin procedeul incluzînd operaţiunea de topire, iar celelalte probe, fără operaţiunea de topire.

Rezultatele experimentale au arătat următoarele:

— Reproductibilitatea, în limitele aceleiaşi matrice, atît pentru metoda cu topire, cît şi pentru metoda fără topire, este comparabilă ca mărime.

Tabela 3

REZULTATE COMPARATIVE LA ANALIZA DIFERITELOR PROBE NEMETALICE PRIN METODE CHIMICE ŞI SPECTRALE (CUANTOVAC ŞI SPECTROGRAF) UTILIZÎND METODA PASTILĂRII CU TOPIRE PREALABILĂ A PROBEI DE ANALIZAT

Nr. crt.	Natura probei	Nr. probei	SiO_2, %			CaO, %			MgO, %			Al_2O_3, %			Fe, %			Mn, %		
			spectral		chimic	spectral		chimic	spectral		chimic	spectral		chimic	spectral		chimic	spectral		chimic
			cv.	spgr.		cv.	spgr.		cv.	spgr.		cv.	spgr.		cv.	spgr.		cv.	spgr.	
1	Zgure OE	28018	20,4	—	19,64	59,0	—	59,54	9,7	—	10,5	0,41	—	0,28	1,10	—	0,91	1,89	—	2,09
2	Zgure OE	28048	20,6	20,9	19,35	61,9	61,7	60,50	6,4	6,5	6,31	1,6	2,2	2,39	0,85	0,90	0,76	0,41	0,27	0,34
3	Zgure OE	28056	20,7	20,4	19,20	63,6	63,1	65,52	9,0	8,6	7,53	1,3	1,8	1,4	0,82	0,91	0,69	0,40	0,39	0,23
4	Zgure furn.	5851	34,4	35,5	33,78	44,8	44,9	44,52	6,2	6,0	6,03	8,8	8,3	9,02	0,99	1,15	0,99	2,90	—	2,70
5	Zgure furn.	3895	25,0	25,7	24,52	36,9	36,8	37,51	2,05	2,2	1,63	12,8	—	13,73	0,81	0,62	0,72	14,9	—	14,01
6	Zgure furn.	6901	33,6	33,8	33,30	45,6	44,2	45,20	6,3	6,8	5,86	10,3	10,2	9,67	0,70	—	0,58	1,70	1,60	1,46
7	Aglom II	1.12.69	—	11,9	12,44	—	16,9	15,73	—	2,12	2,66	—	2,12	1,94	—	45,4	46,48	—	0,75	0,88
8	Aglom II	1.10.69	—	11,7	11,80	—	15,0	14,30	—	2,73	3,00	—	2,07	2,00	—	47,4	47,17	—	1,08	0,92
9	Min. conc.	M.L.I.	—	8,43	8,12	—	2,96	3,01	—	5,3	7,26	—	1,8	2,86	—	52,5	52,04	—	1,91	1,82
10	Min. conc.	D.V.	—	5,9	6,29	—	3,85	3,89	—	8,2	6,99	—	1,20	2,53	—	50,5	51,35	—	2,8	2,99
11	Calcar	L.12.69	—	4,6	2,16	—	53,7	52,44	—	0,37	0,39	—	1,15	1,50	—	—	0,54	—	—	—
12	Bauxită	6220.11.	—	3,21	2,95	—	0,72	—	—	0,53	—	—	57,3	58,80	—	18,6	18,37	—	0,06	—

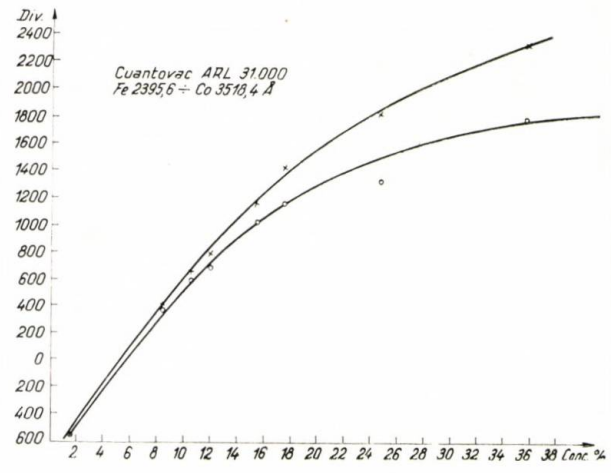


Fig. 2. Curba de etalonare pentru Fe:
x — zgure, probe topite; o — zgure, probe netopite.

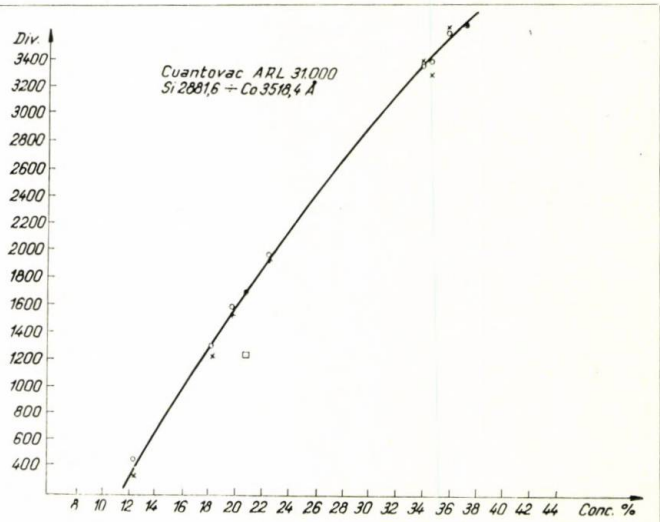


Fig. 4. Curba de etalonare pentru SiO_2:
x — zgure, probe topite; o — zgure, probe netopite; ● — minereu, probă topită; □ — minereu, probă netopită.

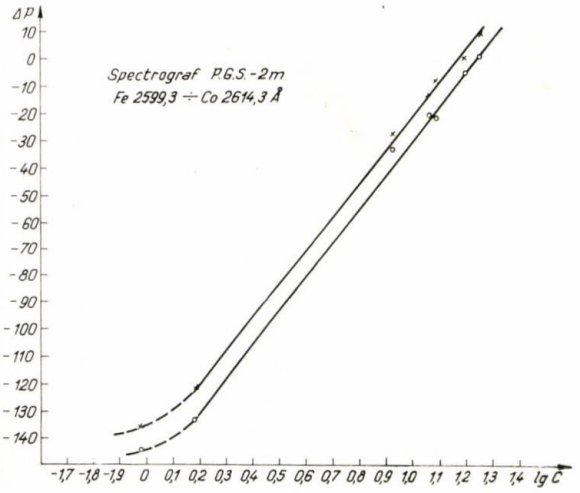


Fig. 3. Curba de etalonare pentru Fe:
x — zgure, probe topite; o — zgure, probe netopite.

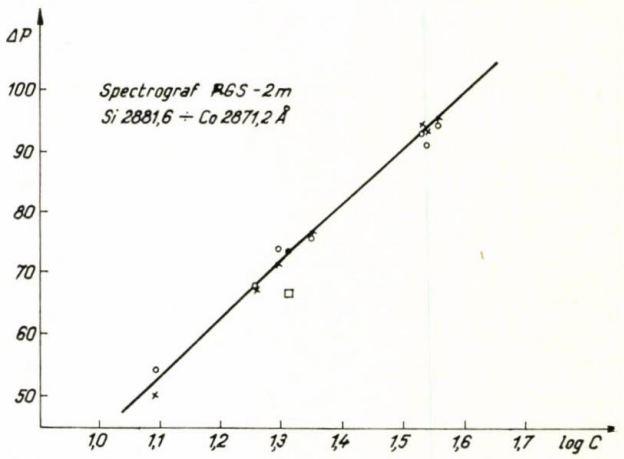


Fig. 5. Curba de etalonare pentru SiO_2:
x — zgure, probe topite; o — zgure, probe netopite; ● — minereu, probe topite; □ — minereu, probe netopite.

— Pentru o serie de elemente (Fe, Mn, Al), ca urmare a topirii, intensitatea liniilor creşte (fig. 2 şi 3).

— Introducerea operaţiei de topire conferă metodei un caracter universal în limitele tipurilor de materiale folosite, amintite. Probele de natură diferită (zgure, minereuri aglomerate) pot fi analizate pe aceeaşi curbă de etalonare.

— În figura 4 şi 5 se dau două curbe de etalonare pentru probe topite şi netopite atît la spectrograf, cît şi la cuantovac. Proba de minereu de fier introdusă intenţionat cu celelalte probe de zgură se abate semnificativ de la curba de etalonare pentru cazul probelor netopite. Explicaţia trebue căutată în manifestarea fenomenului de matrice la probele netopite.

— Analiza spectrometrică prezintă, în comparaţie cu cea spectrografică, avantaje nete, în ceea ce priveşte timpul de analiză.

— Metoda se pretează la determinarea componenţilor amintiţi, eventual şi a altor componenţi din probe pulverulente diverse cu adaptările dictate de natura matricei.

— Durata de analiză în condiţiile unei dotări corespunzătoare, face din aceasta o metodă rapidă de mare productivitate.

— Cu toate că grafitul spectral şi fondantul indicat au un preţ ridicat totuşi preţul analizei este mai redus decît al analizelor chimice prin metode standardizate.

— Punerea în practică a metodei impune crearea unor condiţii care să elimine posibilitatea intoxicării personalului cu beriliu şi grafit.

Bibliografie

1. Höller, P., Arch. Eisenhüttenwes, **10,** (1959) p. 589.
2. Dickens, P. Z. Analyt. Chem. 222,2 1966, p. 83.
3. Stetter, A. und Kern, H., Arch. Eisenhüttenwes, **9,** 1964, p. 567.
4. Koch, K. H. Ohls. K. und Becker, G., Arch. Eisenhüttenwes **1,** 1970, p. 87.
5. Reckzieglm, M. und Staats, G., Arch. Eisenhüttwnwes, **7,** 1964, p. 663.
6. Filip, L. şi Diezko, R., Rev. Chim. **6,** 1968, p. 358.
7. Filip, L. şi Diezko, R., Rev. Chim. **11,** 1969, p. 696.
8. Dickens, P. und König, P., Arch. Eisenhüttenwes, **9,** 1964, p. 871.
9. Echard, S., Arch. Eisenhüttenwes, **8,** 1964, p. 749.
10. Brockopf, W., Arch. Eisenhüttenwes, **12,** 1964, p. 1 161.
11. Gotthard, S., Z. Analyt Chem. **219,** 1966, p. 250.
12. Bojic, M. Bourdiou şi Jorre, D., Revue de Metalurgie, **4,** 1966, p. 285.
13. Bojic, M., C.D.S. 7–8 1967 p. 1 829.

✧✧✧✧✧

C. Liteanu, S. Sasu şi D. Costache

Estimarea limitei de detecţie în metoda cinetică de determinare a vanadiului care catalizează reacţia bromat de potasiu + bordeaux R

Limita de detecţie constituie un parametru de bază al oricărei metode analitice şi corespunde acelei concentraţii pentru care semnalul analitic P se deosebeşte semnificativ de media fluctuaţiilor fondului $\overline{P}_f$ [1]. Avînd însă în vedere faptul că numai media aritmetică reprezintă o mărime demnă de încredere, limita de detecţie ($\overline{C}_d$) va corespunde acelei concentraţii pentru care media semnalului analitic $\overline{P}_d$ se va deosebi semnificativ de media fluctuaţiilor fondului $\overline{P}_f$. În concluzie, limita de detecţie reprezintă valoarea cea mai mică a domeniului de concentraţii, în care se pot aplica metodele cantitative de analiză, bazate întotdeauna pe o funcţie de etalonare de forma $P = f(C)$, respectiv $C = f(P)$.

În lucrare, se expune o metodă de calcul pentru evaluarea acestei mărimi în cazul unei metode cinetice de analiză, respectiv în cazul reacţiei dintre bromat de potasiu şi bordeaux R, reacţie catalizată de ionii de vanadiu [2].

Pentru determinarea limitei de detecţie, s-au luat în considerare fluctuaţiile fondului, adică valorile densităţii optice pentru trei timpuri (metoda timpului fixat), respectiv la 8, 10, 12 min.

Se face presupunerea că, atît fluctuaţiile fondului, cît şi cele ale semnalului analitic (valorile densităţilor optice corespunzătoare prezenţei vanadiului), au o distribuţie normală cu abaterea standard σ_f.

Presupunerea poate fi justificată prin aceea că valorile semnalului analitic corespund unor concentraţii apropiate de limita de detecţie şi, deci, că există o interferenţă a celor două cîmpuri de probabilitate.

În continuare, pentru estimarea limitei de detecţie se va folosi modelul în două trepte [3], introducînd un nivel de decizie y_k care se estimează cu ajutorul criteriului Neyman — Pearson din teoria statistică a detecţiei semnalelor. Admiţînd că nivelului de decizie y_k îi corespunde o probabilitate falsă $P_{10} = 0{,}001$ şi considerînd un nivel de probabilitate propriu-zisă $P_{11} = 0{,}998$, se obţine:

$\Phi(z_k) = 0{,}5—0{,}001 = 0{,}499$ şi $z_k = 3{,}1$, respectiv

$\Phi(z_i) = 0{,}998—0{,}5 = 0{,}498$ şi $z_i = 2{,}9$, astfel încît $k = 3{,}1 + 2{,}9 = 6$ = semnal/zgomot.

În final, pentru valoarea semnalului analitic D_d corespunzător limitei de detecţie (determinare), se obţine:

$$\overline{D}_d = \overline{D}_f - 6\sigma_f \qquad (1)$$

Se ia semnul minus, deoarece semnalul analitic este întotdeauna mai mic decît fondul, ţinînd seama de viteza mai mare a reacţiei catalizate (decolorare).

Pentru a găsi concentraţia corespunzătoare limitei de determinare a $\overline{C}_d$, se va folosi ecuaţia de etalonare $C = A_0 + A_1 D$, respectiv

$$\overline{C}_d = A_0 + A_1 \overline{D}_d \qquad (2)$$

În tabela 1 sînt trecute valorile densităţii optice, D, pentru diferite concentraţii, C, de vanadiu (în 10^{-9} g/ml), pentru t = 8, 10 şi, respectiv, 12 min, în următoarele condiţii de lucru: l = 496 nm, t = 20°C, l = = 2 cm (cuva), iar concentraţia reactivilor în soluţia de măsurat: $2{,}42 \cdot 10^{-5}$ g colorant/ml, $7{,}52 \cdot 10^{-4}$ g $KBrO_3$/ml, 0,042 g acid acetic/ml (pH = 2,7).

Coeficienţii A_0 şi A_1 ale celor trei ecuaţii de etalonare au fost calculaţi prin metoda celor mai mici pătrate.

Tabela 1

VALORILE DENSITĂŢII OPTICE PENTRU DIFERITE CONCENTRAŢII DE VANADIU

Concentraţia, 10^{-9} g/mol	t (min.)		
	8	10	12
0,00	0,62	0,55	0,50
4,54	0,59	0,50	0,45
9,08	0,56	0,46	0,39
13,62	0,53	0,41	0,36
18,16	0,51	0,37	0,30
22,70	0,48	0,33	0,24
27,24	0,45	0,29	0,20
	A_0= 100,12	A_0= 59,98	A_0= 45,78
	A_1=—162,13	A_1=—111,50	A_1=—92,20

Tabela 2

VALORILE DENSITĂȚII OPTICE (FONDUL) LA t = 8, 10, 12 min.

8 min.	10 min.	12 min.
0,63	0,54	0,49
0,64	0,53	0,48
0,64	0,56	0,50
0,61	0,53	0,48
0,62	0,53	0,47
0,63	0,54	0,51
0,63	0,57	0,49
0,60	0,56	0,52
0,65	0,51	0,47
0,64	0,51	0,49
0,64	0,52	0,48
0,65	0,54	0,45
0,63	0,54	0,50
0,63	0,54	0,53
0,66	0,55	0,48
0,60	0,54	0,49
0,61	0,53	0,50
0,65	0,53	0,47
0,63	0,54	0,48
0,63	0,53	0,49
$\overline{D_f} = 0{,}631$	$\overline{D_f} = 0{,}537$	$\overline{D_f} = 0{,}488$

În tabela 2 sînt trecute cîte 20 de valori ale fluctuațiilor fondului (absența din soluție a vanadiului) pentru minutele 8, 10, 12.

În tabela 3 sînt trecute rezultatele calculului limitei de detecție (determinare) valabile în condițiile de lucru descrise [2].

Tabela 3

REZULTATELE CALCULULUI LIMITEI DE DETECȚIE

Mărimea	Timpul (min)		
	8	10	12
$\overline{P_f}$	0,631	0,537	0,488
σ_f	0,0165	0,0152	0,0185
$6\ \sigma_f$	0,0990	0,0912	0,1110
$\overline{D_d}$ (Pd)	0,532	0,446	0,377
$\overline{C_d}$ (g V/ml)	$1{,}39 \cdot 10^{-8}$	$1{,}03 \cdot 10^{-8}$	$0{,}91 \cdot 10^{-8}$

În concluzie: $\overline{C_d} = 1{,}11 \cdot 10^{-8}$g V/ml, (media celor trei valori $\overline{C_d}$).

Bibliografie

1. Kaiser, H. Spectrochim. Acta, **3**, 1947, p. 40; Z. analyt. Chem. **209**, 1, 1965.
2. Sasu S. și Costache D. Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 4, p. 223.
3. Liteanu C. și Rică I., Mikrochim. Acta (Wien), 1973, p. 74[illegible].

● ● ●

N. Chindler

Considerații privind alegerea metodelor de analiză în laboratoarele uzinale din industria siderurgică. II

Problema alegerii metodelor de analiză în determinarea compoziției chimice a materiilor prime, a fondanților și a altor materiale nemetalice utilizate în siderurgie (materiale refractare, materiale antiretasură, etc.), apare mai dificilă decît în cazul oțelurilor și al fontelor.

În cele ce urmează se vor face referiri în special la analizarea minereurilor de fier, cu mențiunea că problemele puse sînt similare și pentru alte materiale nemetalice utilizate în siderurgie.

De la bun început trebuie remarcat că dacă gama de elemente dozate în oțeluri s-a mărit considerabil, ca și problemele legate de tehnica analitică, așa cum s-a arătat în prima parte a articolului, [1] și în analizarea minereurilor de fier și a altor materiale nemetalice utilizate în siderurgie volumul problemelor puse acum 10—15 ani s-a lărgit foarte mult.

Pornindu-se de la concepția modernă potrivit căreia realizarea unor produse siderurgice de calitate este condiționată de o serie complexă de factori ce intervin pe întreg fluxul tehnologic, începînd cu materia primă, se acordă o importanță din ce în ce mai mare analizării acesteia. S-a ajuns astfel să se determine în materia primă elemente care acum 15—20 ani nu erau luate în considerare nici de metalurgii din uzinele siderurgice și nici de laboratoarele uzinale [2].

S-au mărit de asemenea considerabil pretențiile privind performanțele în soluționarea problemelor de analiză puse de personalul din producție, laboratoarelor uzinale. Aceste pretenții se referă de la caz la caz fie la realizarea unor timpi de analiză minimi, fie la obținerea unor precizii înalte, fie la dozarea unor elemente în urme.

Întreprinderile miniere din țara noastră livrează marea majoritate a minereurilor de fier sub forma unor concentrate mărunte, obținute după îmbogățirea prin flotare sau separare magnetică a minereurilor brute. Pentru mărirea granulației, în vederea utilizării lor în condiții optime în furnale, aceste minereuri sînt supuse unui proces de aglomerare sau peletizare.

Importanța cunoașterii compoziției chimice a minereurilor de fier, începînd din faza de prospectare a

zăcămintelor şi pe întregul flux enumerat mai sus, pînă la introducerea în furnale apare deosebit de importantă, deoarece condiţionează buna desfăşurare a proceselor tehnologice şi realizarea indicatorilor economici la unităţile ce concură la extragerea minereului, la concentrarea lui, la aglomerare sau peletizare şi în final la obţinerea fontei. Din acest motiv, analizarea minereurilor de fier ocupă ponderea principală a activităţii laboratoarelor din sectorul de minerit feros, în care se află şi fabricile de înnobilare ale minereurilor şi o pondere importantă în cea a laboratoarelor specializate în analiza materiilor prime din sectorul siderurgic.

Ţinînd cont de compoziţia diferită a minereurilor de fier şi a materialelor nemetalice utilizate în siderurgie faţă de a aliajelor fier-carbon, este evident că nu se poate prelua nemijlocit metodica analizelor utilizate în analiza oţelurilor pentru determinarea compoziţiei chimice ale acestora.

Prezenţa oxizilor siliciului, aluminiului, calciului şi magneziului, uneori a manganului în pondere importantă (3—4%), alături de fierul variind în limite largi, necesită diferite operaţii de separare pentru a aduce un anumit component în faza operaţiei de finalizare a analizei — deci la măsurare, — însoţite adeseori de pierderi inevitabile, spre deosebire de analiza fontelor şi oţelurilor, unde în marea majoritate a cazurilor se recurge la o cale directă pentru determinarea componenţilor.

Rezultă că pentru o precizie satisfăcătoare a rezultatelor în analiza minereurilor de fier nu sînt hotărîtoare numai procedeele alese pentru determinarea finală, o influenţă importantă asupra acesteia revenind procedeelor de separare utilizate şi în special celor inevitabile.

Dacă, de exemplu, la analizele foarte precise, — în special la minereurile ce vor fi utilizate ca etaloane-standard — trebuie determinată exactitatea rezultatelor prin două sau mai multe metode, nu este suficientă folosirea diferitelor determinări de finalizare, fiind necesar, în acest caz să se utilizeze diferite procedee de separare, — în special cînd este vorba de dozarea elementelor ce intervin în cantităţi mici.

Procedeele alese pentru analiza minereurilor de fier — ca şi în cazul oţelurilor — pot avea caracter de *informaţie analitică*, cînd rezultatele se obţin prin metode rapide, rezultate din simplificarea la maximum a metodelor clasice şi accelerarea unor procese (filtrare pe pîlnie Büchner, calcinare în curent de oxigen etc.) şi natural sacrificarea preciziei. Acelaşi caracter îl pot avea rezultatele obţinute prin aplicarea procedeelor de fluorescenţă a razelor X, dacă nu sînt perfect eliminate influenţele între elemente.

Rezultate deosebit de precise trebuie obţinute [3] în caz că pe baza acestor analize se face decontarea valorică a minereurilor între întreprinderile furnizoare şi beneficiare.

Dată fiind importanţa cu totul deosebită a problemei, ea va fi analizată în profunzime.

Conform reglementărilor în vigoare, decontarea valorică a minereurilor de fier între furnizori şi beneficiari se face în ţara noastră în funcţie de valoarea metalurgică a minereului (Vm), stabilită prin următoarea formulă:

$$Vm = \frac{\%\ \mathrm{Fe} + 0{,}5\%\ \mathrm{Mn}}{1 + 0{,}02\ (\%\ \mathrm{SiO_2} - \%\ \mathrm{CaO})}$$

În consecinţă, determinarea componenţilor care concură la stabilirea valorii metalurgice se face atît de furnizori, cît şi de beneficiari prin metode standardizate. Ei au o grijă deosebită să obţină rezultate cît mai precise şi reproductibile. Totuşi, după cum rezultă din tabela 1, este îngrijorător de mare numărul de cazuri, cînd diferenţele între rezultatele date de laboratorul furnizorului şi al beneficiarului au depăşit limitele de erori admise pentru fiecare component ce intră în calculul valorii metalurgice în standardul de analiză respectiv. Prin urmare a fost necesar să se recurgă la analize de egalizare efectuate în comun, alternativ în laboratoarele întreprinderii furnizoare şi beneficiare, conform prevederilor STAS 2769-69: între 19,5—100% din cazuri pentru SiO_2, între 29,4—92,9% din cazuri la Fe, între 0 şi 100% din cazuri la Mn şi între 29,4 şi 86,1% din cazuri la CaO. Se precizează că în tabelă sînt cuprinse 10 sorturi de minereuri indigene şi de import, livrate Combinatului Siderurgic Hunedoara de 7 furnizori.

Situaţia se prezintă în condiţii şi mai defavorabile, dacă se analizează comparativ rezultatele obţinute asupra unui minereu de fier — obţinut prin flotare la o instalaţie nouă — la 5 laboratoare specializate din ţară, 2 uzinale şi 3 ale unor institute de cercetări. Se precizează că s-au depus eforturi deosebite pentru o omogenizare cît mai bună a probelor ce s-au trimis pentru analiză (tabela 2).

Dacă pentru SiO_2, rezultatele pot fi considerate mulţumitoare, diferenţa între valorile extreme la fier (1,77%) este cu totul neadmisibilă, de-a dreptul derutantă la mangan şi, de asemenea, exagerat de mare la CaO.

Se pune deci în mod categoric problema, fie a alegerii unei noi metode de analiză pentru componenţii, respectiv elementele, ce determină valoarea metalurgică a minereurilor, fie, dacă metodele sînt considerate totuşi bune, a îmbunătăţirii metodei de lucru — în sensul descrierii mai amănunţite a operaţiilor de executat, pentru eliminarea interpretării diferite, în laboratoarele părţilor, a unor prescripţii analitice insuficient detaliate.

Pentru exemplificare, ţinînd cont că metoda de determinare a fierului total din minereuri cu bicromat de potasiu dă rezultate excepţional de bune fiind recomandată de marea majoritate a standardelor naţionale cît şi în literatura de specialitate, se vor analiza sursele de erori ce pot proveni din interpretarea diferită a prescripţiilor STAS 1574-63/ minereuri de fier: „Determinarea conţinutului de fier total, oxid feros şi oxid feric", respectiv din erori strecurate în acest STAS.

Deoarece nu se prevede insolubilizarea bioxidului de siliciu mai ales la conţinuturi mari de SiO_2, acidul silicic se separă parţial sub formă de sol, filtrarea devenind foarte anevoioasă. Pentru economie de timp, în vederea accelerării filtrării, unii practică metode de a „trage" hîrtia de filtru, pentru subţiere. În frecvente cazuri o parte din acidul silicic impurificat cu fier şi

Tabela 1

ANALIZELE DE EGALIZARE EFECTUATE CU PRINCIPALII FURNIZORI DE MINEREU AI COMBINATULUI PE ANUL 1971 ŞI SEM. I. 1972

Sortiment de minereu şi furnizor	Frecvenţa analizelor	Perioada	Număr total de analize efectuate pe fiecare component	Contraanalize efectuate							
				SiO_2, cf. STAS 6882-63		Fe, cf. STAS 1574-63		Mn, cf. STAS 6889-63		CaO, cf. STAS 6891-63	
				număr	%	număr	%	număr	%	număr	%
Concentrat de fier TELIUC	Semi-decadal	1971	72	27	37,5	42	58,5	41	57	45	62,5
		Sem. I 1972	36	7	19,5	20	55,6	30	83,5	31	86,1
Limonită măruntă TELIUC	Lunar	1971	12	3	25,0	6	50	8	66,6	8	66,6
		Sem. I 1972	6	1	16,7	4	66,6	6	100	4	66,6
Concentrat de fier CĂPUŞ	decadal	1971	34	27	79,4	11	52,4	—	—	20	58,9
		Sem. I 1972	17	10	58,9	5	29,4	—	—	5	29,4
Hematită Krivoi-Rog bulgări, SSM-Galaţi	decadal	1971	24	6	25	12	50	3	12,5	19	79,4
		Sem. I 1972	17	9	53	10	58,9	—	—	12	70,5
Hematită Krivoi-Rog praf, SSM-Galaţi	decadal	1971	22	6	27,2	10	45,5	2	9,1	18	81,9
		Sem. I 1972	18	5	27	10	55,5	—	—	13	72,3
Hematită Krivoi-Rog transbordată-SSM, Galaţi	decadal	1971	22	9	41	15	68,3	4	18,2	19	86,5
		Sem. I 1972	18	3	16,6	9	50	—	—	13	72,3
Magnetită fină, Bihor	decadal	1971	18	18	100	16	89	3	16,6	11	61,1
		Sem. I 1972	18	12	66,6	14	77,9	5	27,8	15	83,5
Magnetită fină, Deva	decadal	1971	33	18	54,6	25	75,9	12	36,4	20	60,6
		Sem. I 1972	14	6	42,9	13	92,9	3	21,4	7	50
Magnetită fină, I. M. Dobrogea	decadal	Sem. I 1972	14	10	71,4	13	92,9	5	35,7	10	71,4
Minereu mărunt India-SSM-Călan	decadal	Sem. I 1972	18	6	33,3	12	66,6	6	33,3	14	77,9

Tabela 2

Laborator nr.	SiO_2, %	Fe, %	CaO, %	Mn, %
1	12,12	36,20	2,75	1,36
2	12,24	36,44	2,38	1,43
3	12,02	36,22	2,10	1,35
4	12,55	36,71	2,31	0,66
5	12,32	37,97	2,18	0,91

cu alte elemente trece astfel în soluția în care se va titra fierul. Chiar dacă acidul silicic prezent nu deranjează titrarea, conținutul de fier obținut va fi mai mic, el fiind puternic legat de acidul silicic.

— Unii respectă „ad literam" prescripția din STAS-ul citat privind calcinarea hîrtiei de filtru umede, fără a proceda la o uscare prealabilă și o ardere fără flacără a hîrtiei de filtru cu precipitat, urmată de calcinare, ceea ce poate duce, de asemenea la pierderi de material prin stropire sau antrenare a materialului de către curenții de aer în timpul arderii cu flacără.

— Nu este corectă dubla posibilitate ce se dă de către STAS; una foarte precisă: calcinare la 900°C, sau la bec suflător, fără controlarea temperaturii.

— Precizarea „se extrage topitura cu apă" — este vagă și niciodată aplicabilă în practică. Acidul clorhidric trebuie adăugat de la bun început în porțiuni mici, și paharul acoperit obligatoriu cu sticlă de ceas, pentru evitarea stropiturilor datorite degajării intense de CO_2.

— Nu se prevede posibilitatea reducerii necomplete a fierului, chiar la excesul de o picătură de clorură stanoasă, caz în care la adăugarea clorurii mercurice nu apare nici un precipitat, ceea ce duce de asemenea la erori de analiză.

Privind utilizarea drept agent de titrare a bicromatului de potasiu, pot apărea două surse de erori: una sistematică și alta accidentală:

— Cu toate garanțiile producătorilor, uneori bicromatul de potasiu folosit pentru prepararea soluției 0,1 m. prin cîntărirea cantității calculate de substanță solidă, nu este suficient de pur. Se impune verificarea titrului utilizînd Fe_2O_3 chimic pur (după Brandt), cu efectuarea tuturor operațiilor ce se prescriu pentru analiza minereului, cel puțin pe trei probe paralele și efectuarea mediei dacă rezultatele nu diferă semnificativ.

— Soluția 0,1 N este prea concentrată, titrarea cu o singură picătură în plus, ducînd la erori destul de mari. Spre exemplu, la un minereu conținînd 32% Fe, lucrîndu-se după prescripțiile STAS, se va titra 5,7 cm^3 soluție, iar la unul cu conținut de 64% Fe, 11,4 cm^3; o picătură în plus, reprezintă la rezultat un plus de 0,28% Fe. Se impune deci, fie utilizarea microbiuretelor de 10 cm^3 la conținuturi de fier pînă la 50%, fie preferabil utilizarea soluțiilor de bicromat 0,05 N în care caz erorile de supratitrare cu biurete normale se reduc la jumătate. Este bine de precizat că în frecvente cazuri, în lipsă de difenolalaminosulfonat de sodiu sau de bariu, laboratoarele utilizează drept indicator redox difenilamina, al cărui viraj este mult mai puțin net.

Observații similare pot fi făcute pentru oricare alt element analizat prin metode standard.

Alegerea metodelor de analiză pentru minereurile de fier

De mai multe decenii, metodele chimice clasice stau la baza determinării compoziției minereurilor. În paralel s-au dezvoltat însă metodele fizice ale analizei chimice astfel că astăzi apare o concurență între cele două grupuri de metode.

Prima categorie a susținut și susține menținerea cu prioritate a analizelor clasice în determinarea compoziției chimice a minereurilor de fier. În mod cert, comparativ cu metodele fizice ale analizei chimice, metodele clasice sînt substanțial mai laborioase, necesitînd forțe de muncă numeroase, bine calificate, ele, avînd adeseori o repetabilitate inferioară acestora, datorită multiplicității operațiilor necesare a fi executate pînă la obținerea rezultatului.

Altă categorie pledează pentru micșorarea continuă a ponderii analizelor clasice, eventual a înlăturării lor complete din procesul analitic și înlocuirea lor prin metode fizice ale analizei chimice. Se pierde însă din vedere faptul că sînt puțin numeroase metodele fizice ale analizei chimice care practic să dea rezultate absolute, etalonarea aparaturii făcîndu-se fie cu ajutorul substanțelor-etalon, preparate în laboratoare specializate, în marea majoritate a cazurilor din străinătate, și care indică compoziția materialului respectiv cu precizie mai mare sau mai mică, stabilită în general prin metode ale chimiei clasice, fie cu ajutorul unei soluții preparate din substanțe chimic-pure, afectate și ele de erorile posibile legate de cîntărire, etalonarea baloanelor cotate, puritatea reactivilor auxiliari etc.

Realitatea este că unii componenți se pretează mai bine determinărilor prin metode (zise) clasice, iar alți componenți, dozărilor prin metodele fizice ale analizei chimice.

Se pare că la elaborarea standardelor noastre de analiză a minereurilor de fier, și-au impus punctul de vedere cei din prima categorie.

Autorii sînt îndreptățiți să afirme acest lucru, ținînd cont că din cele 17 standarde în vigoare privind metodele de analiză a minereurilor de fier, 12 recomandă metode gravimetrice (46,1%), 6 metode volumetrice (23%), 3 metode complexometrice (11,5%) și abia 5 metode fizice de analiză chimică (3 fotocolorimetrice sau spectrofotometrice, una electrogravimetrică și una potențiometrică) reprezentînd 19,4% din total.

Comparativ cu această situație, se vor analiza metodele la care au recurs 24 laboratoare specializate din Franța pentru analiza unui minereu — etalon, — pregătit și pus la dispoziția laboratoarelor de către Institutul de Cercetări pentru Siderurgie (IRSID).

Pentru determinarea Fe, Si, Ca, Al, Ti, Mg, Mn, P, S, și Fe^{+2} (de remarcat că se dă compoziția în elemente, nu în oxizii lor ca la noi și în multe alte țări) doar în 20,4% din cazuri s-a recurs la metode gravimetrice în 38,3% din cazuri la metode volumetrice, în 5% din cazuri la metode complexometrice și în 36,2% din cazuri la metode fizice ale analizei chimice, cu preponderența absolută a metodelor spectrofotometrice [4].

Literatura de specialitate recentă, indică fără excepție tendința universală de a înlocui metodele clasice prin metodele fizice ale analizei chimice în analiza minereurilor de fier.

Se consideră că pe această linie trebuie să se înscrie și laboratoarele noastre în adoptarea metodelor noi de analiză, după o temeinică și atentă verificare a noilor metode, selectîndu-se din marele număr de metode recomandate de literatura de specialitate cele care oferă o precizie convenabilă, o bună reproductibilitate și care se pot executa de preferință cu reactivii produși în țară, fiind totodată nu prea laborioase.

Standardizarea în țara noastră a căutat întotdeauna să fie un factor de progres, fiind foarte receptivă la introducerea metodelor avansate de analiză în practica curentă; nu s-a obiectat niciodată dacă un laborator a utilizat pentru analiza unui produs metode noi, cu condiția ca precizia rezultatelor să nu fie inferioară celor obținute prin metode standardizate. În aceste condiții, aplicarea metodelor standardizate devine obligatorie numai cînd se execută analizele de egalizare sau de arbitraj între furnizori și beneficiari. În consecință, autorii consideră necesară indicarea în standarde a unei singure metode obligatorie în cazuri de litigii pentru elementul în cauză, exceptînd cazurile cînd pentru domenii de concentrații diferite se indică metode diferite.

Se consideră de asemenea că trebuie revizuită atitudinea organelor noastre de standardizare privind executarea fiecărui component al minereului de fier pe o probă cîntărită separat, cu efectuarea tuturor operațiilor de trecere în soluție, insolubilizare a bioxidului de siliciu etc. în locul efectuării unei serii de determinări pe părți alicote prelevate din balon cotat, unde s-au adus în soluție toate elementele prezente în minereu, exceptînd bioxidul de siliciu.

În privința dozării elementelor din minereurile de fier prezente în cantități mici, la unele sub 1%, la altele sub 0,1%, în mod obligatoriu trebuie aplicate noi metode.

Astfel, de exemplu, oxidul de calciu în proporții de sub 1%, determinat fie volumetric ca oxalat, fie complexometric (STAS 6891-63) nu dă rezultate destul de precise și reproductibile.

Același lucru se observă și la dozarea gravimetrică sau complexometrică a oxidului de magneziu, conform aceluiași STAS.

În aceste cazuri, rezultate bune se pot obține prin metode de fotometrie în flacără și mai ales prin spectrometrie prin absorbție atomică.

De fapt, se poate considera că dozarea elementelor reziduale din minereuri și alte materiale metalice și nemetalice utilizate în siderurgie, cu o precizie care să satisfacă beneficiarii de analize, se poate face la ora actuală exclusiv prin metodele spectrometriei de absorbție atomică.

Privind dozarea fosforului din minereurile de fier, autorii consideră ca uzate moral și insuficient de precise atît metoda gravimetrică, cît și metoda volumetrică (STAS 6892-63). După cum se procedează în majoritatea laboratoarelor din țările dezvoltate industrial va fi necesar să se treacă la metode spectrofotometrice, recurgîndu-se la conținuturi mari pentru obținerea complexului fosfomolibdenic galben (neredus) iar la conținuturi mici, la complexul fosfomolibdenic albastru (redus).

Pentru dozarea titanului, metoda spectrofotometrică cu apă oxigenată (STAS 6884-63) de asemenea apare uzată moral, fiind necesar să fie înlocuită prin metoda spectrofotometrică cu acid cromotropic.

Privind dozarea manganului, se pare că metoda prevăzută în STAS 6885-63 ar da rezultate mulțumitoare, dacă ar fi precizate mai riguros condițiile de lucru.

Este foarte important ca la elaborarea noilor standarde care vor înlocui în anul curent și anul viitor cele în vigoare, elaborate în anii 1962—1963, să colaboreze mai multe laboratoare specializate, metoda adoptată fiind cea care dă cele mai bune rezultate, după o prealabilă experimentare, foarte temeinică a mai multor metode, alese foarte judicios din literatura de specialitate, cu luarea în considerare și a standardelor naționale din țările dezvoltate industrial.

În concluzie, privind alegerea metodelor de analiză pentru minereurile de fier și a altor materiale nemetalice în laboratoarele întreprinderilor producătoare și consumatoare de minereuri de fier, autorii consideră că metodele umede sînt cele care în prezent și în viitorul apropiat vor rezolva marea majoritate a problemelor de analiză ce se pun și se vor pune, cu condiția alegerii lor judicioase și a respectării stricte a metodologiei de lucru stabilite, atît pentru minereurile naturale cît și pentru cele obținute prin preparare.

Este însă deosebit de important să se execute, de la bun început o dezagregare a minereului, de natură să asigure trecerea integrală a elementului de dozat în soluție.

În unele cazuri, ca la dozarea CaO și MgO în minereuri bogate, ca și în dozarea unor elemente prezente în urme, recurgerea la metodele de fotometrie a flăcării și în special la tehnicile de absorbție atomică rezolvă problemele într-un mod satisfăcător.

Se pune însă problema dotării, într-un ritm mai alert, a laboratoarelor în cauză cu aparatură necesară.

Tendința actuală în industrie este de a controla produsele mai frecvent și mai rapid.

În această privință, problemele se rezolvă cel mai bine utilizîndu-se metodele de fluorescență a razelor X. În lipsa aparaturii respective, foarte costisitoare, metodele fizice ale analizei chimice tind să înlocuiască din ce în ce mai mult metodele chimice.

Este însă necesar să se sublinieze că metodele chimice rămîn indispensabile pentru etalonarea aparaturii servind la efectuarea analizelor prin metode fizice, rezultatele date de acestea fiind, ca exactitate, dependente în totalitate de felul cum s-au analizat, prin metode chimice, probele ce au servit pentru etalonarea lor.

Bibliografie

1. Chindler, N., Considerații privind alegerea metodelor de analiză în laboratoarele uzinale din industria siderurgică. I. Rev. Chim. **23**, 1972, nr, 10, p. 179.
2. Jurcayk, J. ș. a. Methoden der Eisen und Manganerzanalyse. Leipzig 1969.
3. Bubenicek, L. și Jecko, C., L'analyse chimique des minerais de fer et des agglomérés C.I.T. 1970, nr. 11, p. 2 479—2 494.
4. Jecko, C., Les methodes chimiques pour l'analyse des minerais de fer — C.I.T., 1972, nr. 1, p. 143—158.

Ştefania Enache

CERCETĂRI ÎN DOMENIUL CONTROLULUI DE CALITATE AL STEROIZILOR

II. Controlul purităţii şi stabilirea provenienţei impurităţilor prin C.S.S.

Controlul de calitate al produselor farmaceutice, urmăreşte în afara identificării substanţelor şi o serie de aspecte privind puritatea acestora, examen ce se poate realiza cu succes prin cromatografie pe strat subţire (C.S.S.).

În cazul compuşilor steroidici studiaţi anterior, [1] acest control a apărut util, ţinînd seama de faptul că o bună parte dintre aceştia s-au dovedit impuri cu toate că ei corespundeau normelor de calitate [2—5]. Unele tratate indică, de altfel, un astfel de examen pentru testarea purităţii unor steroizi [5, 6].

Pe de altă parte în cazul steroizilor ca şi în cazul multor altor compuşi chimici, sensibili la agenţii oxidanţi, în afara unui control al purităţii, este important de ştiut şi care este proveniența impurităţilor eventual prezente, existînd în acest sens preocupări din partea specialiştilor. Experimentările au scos în evidenţă sensibilitatea metodei C.S.S. în ceea ce priveşte evidenţierea impurităţilor, precum şi posibilităţile acesteia de a furniza informaţii asupra provenienţei impurităţilor.

Controlul purităţii steroizilor

S-au folosit condiţiile de lucru descrise anterior [1].

S-a plecat de la principiul cunoscut că, substanţele impure prezintă pe harta cromatografică, după developare „pete" suplimentare atribuite impurităţilor. Numărul compuşilor suplimentari, cît şi „concentraţia lor relativă" (ce poate fi apreciată cu uşurinţă după mărimea şi intensitatea colorației „petelor"), comparativ cu cea a compusului principal, poate constitui un criteriu rapid şi eficient de certificare a purităţii.

În acest sens, condiţiile de lucru menţionate [1] au dat autorilor satisfacţie deoarece s-a reuşit să se evidenţieze un număr apreciabil de impurităţi. Ca detalii suplimentare de lucru se menţionează necesitatea aplicării probei în concentraţii $\sim$ 100 μg, această condiţie putîndu-se realiza sub formă de „pată" sau „bandă" ($\sim$ 1 cm). Pentru estimarea proporţiei în care se găsesc impurităţile comparativ cu componenta principală, se poate recurge şi la o aplicare a probei în diferite diluţii (ex. 100 μg, 50 μg, 25 μg etc.).

Ca mijloc de identificare a impurităţilor s-au dovedit indicate pulverizările cu acid sulfuric în etanol [1, 7] sau cu 2,4 dinitrofenilhidrazină (2,4 D.N.P.H.) [1, 7] (reacţiile pozitive au arătat că în moleculele impurităţilor există grupuri oxidabile, precum şi gruparea carbonil).

Se menţionează că unii produşi impuri (fapt dovedit prin C.S.S.), prezentau totuşi p.t. indicat în literatură pentru substanţe pure (progesterona, medroxiprogesterona) ca şi maxime de absorbţie cu coeficienţi de extincţie la valori apropiate de cele citate în literatură. Pe de altă parte impurităţile dintr-o probă de acetoxiprogesteronă, izolate prin cromatografie preparativă, prezentau în U.V. maxime de absorbţie, la 240 nm, ca şi acetoxiprogesterona pură. Aceste fapte dovedesc importanţa C.S.S. ca metodă de control al purităţii steroizilor.

Cercetări privind penetraţia impurităţilor

Cunoaşterea provenienţei impurităţilor în situaţia produselor farmaceutice este importantă, deoarece ea poate rezolva fie aspecte tehnologice (de purificare) fie de conservare.

În cazul steroizilor, prezenţa impurităţilor evidenţiate prin C.S.S. ar putea fi atribuită:

— unei impurificări de la sinteză (deci o purificare finală incompletă);

— unei degradări ulterioare ca urmare a reacţiilor oxidative.

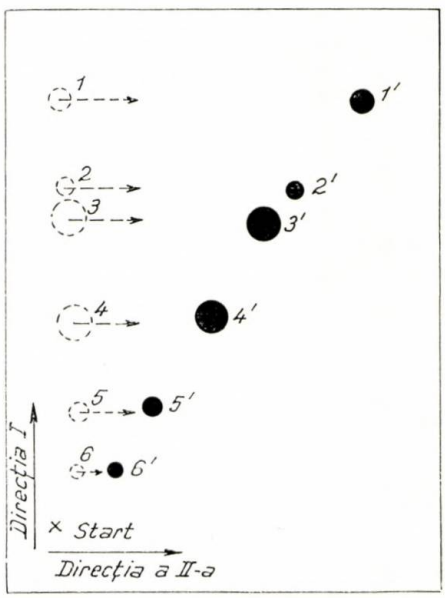
Dintre acestea, efectul foto-chimic este cel ce trebuie de cele mai multe ori luat în consideraţie, mai ales în cazul unor molecule a căror compoziţie şi structură chimică avantajează astfel de reacţii. De aceea în experimentările făcute s-a ţinut seama de aceste aspecte.

Ca tehnică de lucru s-a recurs la „varianta în diagonală" a metodei C.S.S. şi respectiv la reacţiile de oxidare „in situ".

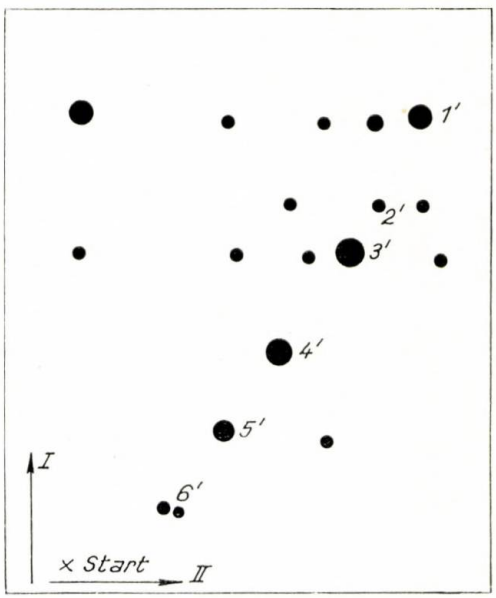
Problema care trebuia soluţionată prin tehnicile arătate se rezumă la următoarele aspecte:

— Dacă un compus nu este afectat ca urmare a unei reacţii efectuate „in situ", după developarea cromatoplăcii (direcţia I) atunci, la o developare ulterioară (direcţia II-a), cu acelaşi developant şi pe aceeaşi distanţă, el se va situa pe o diagonală; în acest caz nici la valori mai mari, nici la valori mai mici ale acestuia, nu vor apare „pete" suplimentare pe noua direcţie de deplasare a compusului (fig. 1 a). Invers, în cazul unei reacţii ce a avut loc, pe noua direcţie de deplasare vor apare „pete" suplimentare reprezentînd produşii de reacţie (fig. 1 b) şi, scăderea concentraţiei substanţei va putea fi apreciată prin descreşterea mărimii „petei" şi a intensităţii culorii, în timp ce produşii de reacţie reprezentaţi prin „pete", suplimentare vor creşte în concentraţii după aceleaşi criterii (fig. 1).

Dacă impurităţile separate ca urmare a developării pe direcţia I ce însoţesc componenţa princi-



a)



b)

Fig. 1, a, b. Principiul reacției de oxidare „in situ" și a separării în diagonală aplicate pentru determinarea naturii impurităților ce însoțesc steroizii.

pală ar reprezenta aceiași produși de reacție ca cei ce se formează în cazul reacției „in situ" atunci, în contextul de mai sus, ar urma ca să existe o intensitate de valori R_f, între aceste „pete"; în caz contrar, valorile R_f vor fi diferite.

Principiile arătate au fost experimentate și în cercetările autorilor privind stabilirea prin C.S.S. a proveniență impurităților ce însoțesc steroizii. În acest scop, condițiile (suport și developant) au fost cele descrise anterior [1], utilizate de altfel și pentru evidențierea impurităților (silicagel GF 254, DC Fertigplatten-Merck); detectarea compușilor după prima developare (pe direcția I) s-a efectuat în lumina UV ($\lambda = 254$ nm), localizîndu-se în acest fel petele (componenta principală și impuritățile).

S-a lăsat apoi cromatoplaca la aer și la lumină timp de 24,48 h sau, mai multe zile; s-au iradiat în lumina UV (lampa de mercur), după care s-a developat pe direcția II-a cu același developant, utilizînd ca „martor extern", amestecul inițial (componenta principală + impuritățile).

Identificarea s-a făcut din nou în lumina UV (la $\lambda = 254$ nm), dar și prin pulverizare cu 2,4 DNPH și acid sulfuric în etanol [7].

Ca umare a cercetării întreprinse de autori au rezultat următoarele:

— Impuritățile ce au însoțit steroizii cercetați proveneau probabil de la sinteză și nu ca un efect al degradării în timp, deoarece, ca urmare a procesului de fotooxidare, substanțele (steroizii) s-au oxidat rapid (în $\sim$ 48 h), apărînd însă compuși cu valori R_f diferite de cele ale impurităților inițiale;

— Impuritățile ce au însoțit steroizii cercetați au fost și ele fotosensibile, oxidîndu-se ulterior.

Concluzii

Cercetările întreprinse au arătat că C.S.S. poate constitui un mijloc rapid și sigur de testare a purității steroizilor, criteriul de puritate constituindu-l deci „substanțele unitare".

În același timp, apelînd la tehnica în diagonală și la reacțiile „in situ" se pot culege informații privind proveniența impurităților tot cu ajutorul C.S.S. Cercetările de față au arătat în cazul unor steroizi că impuritățile prezente și evidențiate prin C.S.S. nu provin ca urmare a unei degradări în timp, acreditîndu-se în acest fel ideea unei purificări incomplete de la sinteză.

Bibliografie

1. Enache, St. Rev. Chim. **24**, nr. 8, 1973, p. 648
2. * * * Farm. Română ed. VIII 1965, și Supliment 1967, p. 556, 31.
3. * * * Farm. Brit. 1968, p. 394, 398, 825.
4. * * * U P S XVII 1965 — p. 359.
5. * * * National Formulary XIII, 1970, p. 598.
6. Clarke, E. G. C., Isolation and Identification of drugs 1969, p. 515.
7. Enache, St., Rev. Farmacia, **19**, nr. 4, 1971, p. 247.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Eliminarea sărurilor reziduale cu conținut de cianură.
2. Gaz metan sintetic din reziduuri de distilare.
3. Cracarea termică a deșeurilor de mase plastice.
4. Program de cercetare comun S.U.A. — Uniunea Sovietică în domeniul catalizei.
5. Extracția cu solvenți, o nouă metodă de tratare a apelor reziduale
6. Un procedeu nou de fabricare a antrachinonei din stiren.
7. Scurte știri.

1. *Sărurile reziduale care provin de la călirea oțelurilor se elimină, de obicei, în cisterne bine închise în mări și oceane. Această practică a dat naștere însă la multe critici.*

Metoda cea mai sigură de a face inofensive aceste săruri este conversia lor la substanțe netoxice. Procedeele cunoscute, tratarea cu sulfat de fier pentru trecerea lor în „albastru de Berlin" sau „alb de Berlin", sau tratarea cu hipoclorit de sodiu, au o serie de dezavantaje. Un nou procedeu, pus la punct de către Peroxid-Chemie GmbH, Höllriegelkreuth (lîngă München), elimină aceste dezavantaje. Noul procedeu utilizează H_2O_2, care reacționează direct cu cianura, fără a forma produși intermediari; se formează cianat, care, în condițiile de lucru existente, hidrolizează ușor și rapid, trecînd în NH_3 și CO_2 și o cantitate oarecare de N_2. Toate substanțele oxidabile care rezultă din operația de călire sînt oxidate cantitativ, de exemplu NO_2^- la NO_3^-.

În treapta de dizolvare a sărurilor provenite de la călire, se adaugă o cantitate anumită de silicat de sodiu, pentru a inhiba descompunerea H_2O_2 în timpul reacției de detoxicare. Reacția se controlează cu un electrod de argint/calomel. Inițial, potențialul soluției este aproximativ — 700 mV; în timpul reacției, crește la — 400 pînă la — 500 mV și, în momentul în care s-a adăugat cantitatea necesară de H_2O_2, potențialul saltă brusc la ±0 mV. După atingerea acestui potențial final, reacția se mai continuă încă o jumătate de oră controlîndu-se strict condițiile de reacție, timp în care cianura este complet distrusă. În timpul reacției, se păstrează pH-ul în jur de 12, astfel încît să se poată forma doar în condiții extreme cantități mici de acid hidrocianic, care se îndepărtează imediat cu ajutorul unui mic dispozitiv de aspirație.

Pentru 1 kg CN^- sînt necesare aprox. 2,5 kg H_2O_2 (35%); în cazul în care există și azotiți, va mai fi necesară o cantitate de aprox. 2 kg H_2O_2/kg NO_2. Sărurile care rezultă sînt încă puternic alcaline, fiind astfel necesară o neutralizare înainte de descărcare. Deoarece aceste săruri provenite de la călire conțin, de obicei, săruri ale metalelor alcalino-pămîntoase, se recomandă neutralizarea cu H_2SO_4, cînd se formează sulfați ușor solubili.

2. *Factorul determinant pentru costul gazului sintetic obținut din produse nafta sau gaze petroliere lichide este costul materiei prime.*

Procedeul de hidrogazeificare în pat fluidizat propus de Institute of Gas Technology din Chicago utilizează ca materie primă reziduuri de la distilarea țițeiului și anume, uleiuri inferioare crude sau uleiuri de combustie reziduale. Aceste materii prime, fiind foarte ieftine, garantează procedeului o eficiență economică ridicată. Prețul de vînzare al gazului, provenit dintr-o fabrică ce utilizează astfel de uleiuri, va fi de 0,85 dolari/252 000 kcal față de mai mult de 1 dolar/252 000 kcal, cît costă gazul rezultat dintr-o fabrică care lucrează pe bază de uleiuri naftenice sau gaze petroliere lichide.

În procedeul de față, hidrogazeificarea materiei prime are loc într-o atmosferă bogată în hidrogen la temperaturi și presiuni mari într-un pat fluidizat de solide, care are un dublu rol: pe de o parte, constituie purtătorul de căldură și pe de altă parte, îndepărtează excesul de carbon, care se depune în cazul uleiurilor ieftine utilizate. Solidul, care se acoperă cu un strat de carbon se circulă continuu printr-un gazeificator, prin care trece un curent de abur-oxigen; astfel se formează hidrogenul necesar procesului. Condițiile de lucru sînt în așa fel stabilite, încît să fie favorizată formarea unei cantități cît mai mari de metan din carbonul rezidual. În cazul unei materii prime mai ușoare, se adaugă carbon suplimentar sub formă de cărbune sau alți combustibili solizi, pentru a produce cantitatea necesară de hidrogen.

În continuare, se îndepărtează oxidul de carbon din curentul de hidrogen și se purifică gazul produs.

Pentru a ilustra avantajele economice ale procedeului, se redă, în continuare, o evaluare economică pentru o fabrică de gaz metan sintetic cu o capacitate de $336 \times 10^4 m^3$/zi și 8 300 kcal/m^3. Ca materie primă, se utiliează ulei Bunker C (2 dolari/163,5 l).

Costuri de investiție:

Uzina de gazificare	40 130 000 dolari
Uzina de oxigen	13 500 000
Cheltuieli neprevăzute	6 200 000
Investiția fixă totală	59 830 000 dolari

Costuri anuale de producții:

Materie primă și combustibil (Bunker C)	15 100 000 dolari
Alte materiale directe	330 000
Mînă de lucru, întreținere, provizii	2 650 000
Stat de plată și administrare	1 460 000
Utilități	460 000
Amortizare (5% din investiția fixă)	2 990 000
Taxe locale și asigurări (3% din investiția fixă)	1 800 000
Costuri de producție	24 790 000 dolari
Cheltuieli neprevăzute (2% din costurile de producție)	500 000
Total costuri de producție	25 290 000 dolari

Cost de fabricație al gazului

Considerînd 330 zile lucrătoare pe an (dolari/252 000 kcal)	0,68

Pe această bază, s-a calculat prețul de vînzare al gazului ca fiind 0,85 dolari/252 000 kcal de gaz metan sintetic.

3. *În Japonia, s-a pus la punct un procedeu de cracare termică a polimerilor inferiori, care se poate aplica în cazul deșeurilor. Procedeul a fost elaborat de către Mitsui Petrochemical Industries Ltd. și Mitsui Shipbuilding & Engineering Ltd. Pe baza acestui procedeu, funcționează din anul 1971, o fabrică care prelucrează zilnic 36 t polimer, avînd o producție de 32 t/zi ulei recuperat.*

În continuare, se redau caracteristicile uleiului recuperat, cît și cîteva date referitoare la producția sa:

Greutatea specifică (15/4°C)	0,77 — 0,79
Viscozitate (cSt 50°C)	1,47
Greutate moleculară medie	150
Indice mediu de brom	57
Punct de aprindere, °C	30
Putere calorică totală (kcal/kg)	11 000
Producție de ulei, % de greutate din șarja de deșeu de mase plastice	90
Producția de gaze reziduale, % de greutate din șarja de deșeu	5

50% din componenții gazului rezidual au 2 și 3 atomi de carbon în moleculă.

Caracteristicile uleiului recuperat variază cu natura deșeurilor folosite și cu condițiile de lucru.

Polimerul, zdrobit și topit, se supune pirolizei într-un reactor de cracare; vaporii rezultați trec printr-un condensator, într-un separator gaz/lichid. Gazul rezultat este ars, pe cînd uleiul recuperat se pompează într-un rezervor, el constituind un combustibil.

Costul investiției și costurile de producție sînt următoarele:

Costul investiției	360 000 dolari
Costuri fixe anuale	6 000
Costuri anuale de producție	120 000
Ulei recuperat per an	236 000
Sold	40 000

Procedeul se pretează pentru prelucrarea deșeurilor industriale de polietilenă, polipropilenă și polistiren. Probabil va putea fi extins și la diverși produși secundari, rebuturi și deșeuri etc.

4. *Uniunea Sovietică și SUA au început cooperarea în cadrul unui program comun de cercetare în domeniul catalizei. S-au stabilit regulile, pe care se va baza colaborarea, cît și colectivele de chimiști și ingineri chimiști care vor începe lucrările. Nu s-au divulgat însă detaliile experiențelor programate, cît și suma afectată de către guvernul SUA pentru această cercetare.*

Din partea SUA, programul de cercetare este coordonat de către dr. John Baldeschwieler, primul director al serviciului pentru ştiinţă şi tehnologie de la Casa Albă şi preşedintele secţiunii de chimie şi inginerie chimică la Institutul de tehnologie din California. Coordonatorul sovietic al programului de cataliză este academicianul G. K. Boreskov, directorul Institutului pentru cataliză din Novosibirsk. Detalii asupra experimentărilor comune vor fi date în curînd de către ambii parteneri. În cadrul programului de cercetare, se vor face schimburi de cercetători şi doctoranzi, pe o perioadă de un an.

Cu toate că nu s-a stabilit încă suma exactă, care va fi afectată acestei cercetări, din partea guvernului SUA, cea mai mare parte a fondurilor va fi pusă la dispoziţie de Fundaţia naţională de ştiinţă.

În cadrul programului comun de cercetare, se vor face cinci cicluri de experimentări. Primul se va ocupa cu cataliza cu complecşi coordinativi şi compuşi organometalici. Pentru această parte a experimentărilor, din partea SUA răspunde dr. Jack Halpern de la Universitatea din Chicago; colaboratorii săi sînt dr. James Collman de la Universitatea Stanford şi dr. Earl Muetterties, director la Du Pont. Responsabilul părţii sovietice este prof. A. E. Shilov, de la Institutul de chimie-fizică din Moscova; colaboratorii săi vor fi dr. M. E. Volpin de la Institutul compuşilor organoelementari din Moscova şi dr. Uri Iermakov de la Institutul de cataliză din Novosibirsk.

Al doilea ciclu de experimentări se ocupă de modelarea matematică a reactoarelor catalitice. Din partea SUA, răspunde dr. James Carberry de la Departamentul de inginerie chimică a Universităţii Notre Dame, în colaborare cu dr. Dan Luss de la Universitatea Houston şi dr. Leon Lapidus de la Princeton. Din partea Uniunii Sovietice, lucrările vor fi coordonate de către dr. M. G. Slinko de la Institutul de Cataliză din Novosibirsk; mai colaborează prof. A. I. Gelbstein de la Institutul de chimie fizică din Moscova.

În cadrul celui de-al treilea ciclu de experimentări, s-a planificat studiul, în amănunţime, a unor anumite sisteme catalitice. Unul sau mai mulţi catalizatori vor fi supuşi la o serie de măsurători chimice şi fizice; aceste încercări au ca scop standardizarea metodelor şi materialelor catalitice. În cadrul acestor experimentări, se va apela, în mare măsură, şi la ajutorul laboratoarelor din industrie. De această parte a programului de cercetare, răspund dr. Keith Hall de la Gulf Research, Pittsburgh şi prof. O. V. Krylov de la Institutul de chimie-fizică, Moscova. Al patrulea experiment va examina posibilitatea utilizării catalizei în menţinerea vieţii, pentru viitoarele misiuni spaţiale. Este vorba doar de o cercetare de bază în acest domeniu.

Ultima parte a experimentărilor se ocupă cu dezvoltatea unui catalizator pentru descompunerea oxizilor de azot, în scopul protecţiei mediului înconjurător. De aceste lucrări răspund dr. Vladimir Haensel, vicepreşedinte la Universal Oil Products şi acad. G. K. Boreskov, coordonatorul sovietic al întregului program de cercetare în domeniul catalizei.

5. *Extracţia cu solvenţi, un procedeu de separare a unor substanţe chimice din ţiţei şi a mineralelor din minereuri, ar putea fi aplicată pentru îndepărtarea ultimelor resturi de substanţe reziduale în petrochimie. Agenţia americană pentru protecţia mediului înconjurător caută să obţină informaţii asupra aplicaţiilor extracţiei cu solvenţi în domeniul acesta; ea sprijină toate proiectele, care ar putea da răspuns acestor probleme, încă în cursul acestui an. Îndepărtarea substanţelor organice, cum ar fi hidrocarburile halogenate din apele reziduale industriale, nu poate fi realizată cu ajutorul procedeelor biologice. În ultimul timp, s-a cercetat aplicabilitatea adsorbţiei şi a osmozei inverse în treapta a treia de purificare. Aceste procedee, însă, sînt deocamdată foarte costisitoare. Extracţia cu solvenţi, se pare însă că, ar putea fi aplicată cu succes în acest caz, fiindcă permite recuperarea din apele reziduale a substanţelor poluante.*

Deocamdată, cercetările în acest domeniu sînt destul de limitate; nu se ştie încă în ce proporţie se vor putea îndepărta prin extracţie cu solvenţi aceste reziduuri, care rezistă tratării obişnuite şi care creează serioase probleme, în ceea ce priveşte gustul şi mirosul neplăcut pe care îl conferă apei. Pe de altă parte, cercetarea trebuie să stabilească, dacă prin extracţia cu solvenţi se realizează purificarea în măsura dorită sau dacă acest procedeu trebuie privit doar ca un tratament preliminar, după care urmează adsorbţia pe cărbune. De asemenea, trebuie stabilit în ce măsură extracţia cu solvenţi este aplicabilă în cazul unor ape reziduale complexe.

Problema cea mai importantă este cea a găsirii unui solvent adecvat pentru fiecare tip de apă reziduală, deoarece aceste ape sînt complexe, conţinînd o varietate întreagă de produşi.

La Universitatea din California, se fac încercări cu gaze lichefiate, cum ar fi bioxid de carbon şi propan. S-a dezvoltat un procedeu continuu, cu ajutorul căruia se vor testa apele reziduale care rezultă de la producţia fenolilor, a acidului acetic şi a răşinilor sintetice, cît şi cele care rezultă din sistemele de recuperare a etanolaminei şi de la procesele de nitrare aromatică şi de extracţie.

Proiectul a fost finanţat de Agenţia pentru protecţia mediului înconjurător, care cheltuieşte în acest scop 35 000 dolari. Acest proiect, care va fi finalizat în luna octombrie a acestui an, include o serie de lucrări în domeniul metodelor de recuperare şi separare a diverşilor agenţi poluanţi.

Texas A&M intenţionează să pună în funcţiune, la sfîrşitul acestui an, o instalaţie-pilot de extracţie cu solvenţi. Se va încerca purificarea unei mari varietăţi de ape reziduale industriale. Se vor verifica o serie de tehnologii de extracţie cu solvenţi, care se aplică deja în industrie. De exemplu, la o fabrică de compuşi fenolici halogenaţi, apele reziduale se supun unui tratament preliminar, pentru a putea fi epurate apoi în mod obişnuit. Acest tratament constă dintr-o extracţie cu solvenţi în contracurent, cînd se separă produşii nereacţionaţi.

Primele încercări, în ceea ce priveşte metoda extracţiei cu solvenţi, se vor face în domeniul petrochimiei, deoarece apele reziduale, care provin din această industrie conţin substanţe organice în concentraţii relativ mari. Dar chiar şi în aceste ape reziduale, concentraţiile depăşesc rar 0,1%. De altfel, apele reziduale, de obicei, conţin o gamă foarte largă de substanţe organice şi, astfel, concentraţia individuală a fiecărui agent poluant este mică.

În momentul de faţă, nu se poate afirma încă nimic precis în ceea ce priveşte cantitatea de substanţe care pot fi recuperate. Fiecare procedeu, în ceea ce priveşte economicitatea lui, va trebui să fie judecat în parte. Însă, în toate cazurile, apa purificată va valora mai mult decît substanţele recuperate.

Chiar dacă recuperarea agenţilor poluanţi nu va reuşi, totuşi extracţia cu solvenţi va putea fi folosită, pentru a varia gradul de puritate a apelor reziduale dintr-o uzină; celelalte metode de purificare nu pot fi utilizate în acest scop. Extracţia cu solvenţi, însă, este o metodă care poate fi aplicată într-o măsură mai mare sau mai mică, în funcţie de intensitatea de tratare necesară, sau în funcţie de factorii economici.

Se pare că extracţia cu solvenţi este o metodă care îndeplineşte condiţiile actuale cerute de cercetare, în domeniul tratării apelor reziduale; ea va putea fi folosită împreună cu tratarea fizică, chimică şi biochimică, pentru dezvoltarea unui sistem de purificare a apelor reziduale, care, în acelaşi timp, să implice costuri cît mai mici şi să garanteze un control riguros al poluării apelor pentru orice situaţie specifică.

Agenţia americană pentru protecţia mediului înconjurător susţine că extracţia cu solvenţi în mai multe trepte şi în contracurent este procedeul cel mai adecvat de purificare a apelor reziduale. Acest procedeu poate fi simulat în laborator, cu ajutorul unei tehnici discontinue, cu toate că procedeul va fi probabil un procedeu continuu.

6. *Societăţile BASF şi Sandoz au pus la punct un procedeu nou de fabricare a antrachinonei din stiren, pe care urmează să-l aplice la scară industrială în instalaţia de la Antwerpen, ce va produce şi amino-derivaţi, ca, de exemplu, alfa-amino-antrachinonă şi acid bromamin (acid 1-amino-4-bromo-2-antrachinonsulfonic). Investiţiile se ridică la 36 mil. dolari şi urmează a se termina în prima jumătate a anului 1975.*

În ţările din Europa, antrachinona se fabrică pornind de la antracen prin oxidare.

În S.U.A., calea cea mai des folosită se bazează pe reacţia benzenului şi anhidridei ftalice cu obţinerea acidului ortobenzoil benzoic. Acesta este transformat în antrachinonă prin ciclizare şi dehidratare, în prezenţa acidului sulfuric oleum.

În procedeul BASF, care porneşte de la stiren, noutatea constă în modul cum se obţine acidul benzoilbenzoic. Mai întîi, stirenul este trecut în vinilinden prin dimerizare şi acesta, apoi oxidat, la acid benzoilbenzoic, cu ajutorul unui amestec format din acid azotic şi bicromat de sodiu.

Antrachinona rezultată este convertită în amino-derivaţi, după un procedeu pus la punct de firma Sandoz.

★

Conform unui nou procedeu hidrometalurgic, pus la punct în S.U.A. (Republik Steel), nichelul se recuperează în proporție de 92% din laterite și minereuri sulfurice, utilizînd ca reactivi sulf, oxigen și fier metalic.
Una din fazele cele mai importante ale procedeului o constituie cementarea nichelului cu pulbere de fier la temperatură și presiune înaltă, evitîndu-se astfel operația dificilă de filtrare.

★

Societatea M & T Unisystems — Europa, din Olanda, a pus la punct un procedeu nou de nichelare accelerată, cu ajutorul căruia se obțin, într-un timp relativ scurt, straturi strălucitoare, utilizînd cantități de nichel mult mai mici decît în cazul procedeelor obișnuite.
Procedeul denumit Superlume II produce un maximum de strălucire pentru un strat de nichel de grosime minimă. El poate fi utilizat în industria de automobile, la ustensilele de bucătărie, aparataj medical etc.

★

Determinarea oxigenului dizolvat în apă dezaerată, cum ar fi apa de alimentare pentru cazane, poate fi simplificată, utilizînd o fiolă ce conține un reactiv colorimetric. Invenția aparține firmei Chemetrix, Inc., Nitro. Culoarea se dezvoltă în mod instantaneu; analiza completă durează mai puțin de 1 minut. Noua metodă elimină necesitatea preparării reactivului și a luării probelor, care intervin în cazul metodei obișnuite indigocarmin. De asemenea, ea este aplicabilă atît pentru analiza apei de mare, cît și a apei de condens.

★

A fost dezvoltată o nouă tehnologie rapidă de separare și anume, propulsia electromoleculară (EMP). Aceasta se bazează pe controlul anumitor forțe electronice dintre molecule. Se pare că noua metodă va duce la extinderea electrochimiei convenționale, la un nou domeniu — așanumita „chemoelectronică". Noua metodă s-ar putea aplica pentru început la separarea analitică a materialelor organice, anorganice și biologice.

★

Spectroscopia prin fluorescență cu raze X se dovedește a fi o metodă practică și eficientă pentru analizele de rutină în cazul unor agenți poluanți. Această afirmație se bazează pe un studiu făcut de către Laboratorul de cercetări navale și finanțat de către Agenția pentru protecția mediului înconjurător. Noua metodă de analiză pentru agenții poluanți are o serie de avantaje: ea poate fi aplicată fără o preparare prealabilă a probelor, poate fi utilizată pentru elemente cu număr atomic 11 sau mai mare, poate fi automatizată și nu costă prea mult. Se oferă spectrometre pentru spectroscopie prin fluorescență cu raze X care analizează mai mult de 24 elemente în 100 secunde.

★

La Universitatea din Texas, S.U.A., va fi studiată îndepărtarea componentelor mirositoare și a macroparticulelor din gazele arse prin metoda descărcării luminiscente de frecvență înaltă, combinată cu precipitarea electrostatică. În cadrul acestei cercetări, se vor examina reacțiile chimice care intervin în precipitarea electrostatică. Se va măsura, de exemplu, atît cantitatea, cît și efectul asupra mediului înconjurător al ozonului produs de aparatele de precipitare electrostatică, care se folosesc în mod curent.

★

Reziduurile de plumb și cadmiu din apele reziduale pot constitui un pericol, dacă aceste nămoluri se folosesc ca îngrășăminte.
S-a constatat că plumbul și cadmiul sînt prezente în cantități apreciabile în solurile tratate cu astfel de nămoluri și în plantele crescute pe aceste soluri. Aceste metale apar din diverse industrii și se folosesc de uzinele de epurare a apei municipale. Dacă cantitățile de plumb și cadmiu din apele reziduale vor crește în continuare, va trebui să se recurgă la un alt sistem de recirculare a apelor. Aceste ape constituie, pe de altă parte, și un pericol posibil pentru apele freatice.

★

Agenția pentru protecția mediului înconjurător — S.U.A. va scoate, în curînd, standarde naționale, în ceea ce privește emisia maximă admisă de azbest, beriliu și mercur din surse staționare, aceștia fiind considerați agenții poluanți cei mai periculoși. De exemplu standardele, în ceea ce privește azbestul, interzic emisia vizibilă din morile de azbest și instalațiile de aplicare a azbestului prin pulverizare. Emisiile de mercur de la prelucrarea minereurilor de mercur și din celulele de electroliză cu catod de mercur sînt limitate la 2 300 g/zi. Emisiile de beriliu din surse staționare au fost limitate la 10 g/zi.

★

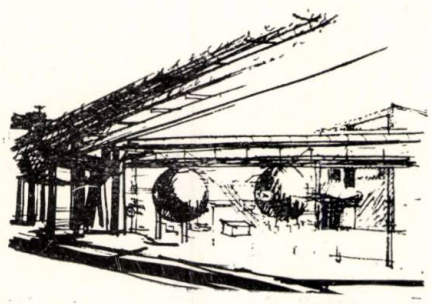
S-a constatat că vitamina E poate contribui la protecția plămînilor contra agenților poluanți. Experimentările s-au făcut în S.U.A., pe șobolani. S-a observat că șobolanii, care timp de 4 săptămîni au fost complet lipsiți de aport de vitamină E, au murit în timp de 8 zile, după ce au fost introduși într-o atmosferă cu un conținut de 1 p.p.m. ozon sau bioxid de azot. Comparativ, șobolanii, cărora li s-au administrat suplimentar vitamină E, tot timp de 4 săptămîni, au supraviețuit timp de 18 zile, în aceeași atmosferă poluantă. Atît ozonul, cît și oxizii de azot avariază plămînul prin oxidare. Cercetătorii americani susțin că vitamina E ar acționa ca un antioxidant.

★

În S.U.A. a fost dezvoltat un test pentru detectarea timpurie a cancerului sînului la femei. Metoda constă în colectarea unei cantități mici de lichid din mamelon; lichidul se examinează, în vederea găsirii unor celule canceroase sau a virușilor, despre care se știe că transmit cancerul la sîn la șoareci.

★

Conform lucrărilor unor cercetători din S.U.A., injectarea de monocite ar cauza regresia tumorilor canceroase. Monocitele sînt celule din sîngele unor indivizi normali, care distrug orice entitate pe care o ating și o recunosc ca fiind străină de organism.
Cercetătorii afirmă că, eventual, ar putea fi utilizate limfocitele, pentru a stimula sistemul de imunizare al organismului, deoarece, se pare că limfocitele ar favoriza producerea, în măduva spinării, a monocitelor.



Am reținut

pentru dumneavoastră...

Industria de îngrășăminte chimice a țărilor socialiste este în plină dezvoltare. În Uniunea Sovietică în anul 1972 producția de îngrășăminte chimice a sporit cu 9% atingînd 15,9 mil. t substanță activă, respectiv 54 milioane producție marfă. În cursul anului trecut au fost puse în funcțiune noi instalații de azotat de amoniu la combinatele de la Novomoskovsk și de la Cerkasi precum și noi complexe de îngrășăminte cu azot la Ionava și la Rovno. Complexul de la Ionava a atins în luna februarie a acestui an capacitatea proiectată. În paralel pe această platformă a început construirea etapei a treia a acestui complex, etapă care va duce, la fabricarea unor îngrășăminte complexe NPK de tipul nitrofoska. Tot în anul acesta se construiește la combinatul de îngrășăminte fosfatice de la Kingisep o linie de 680 000 t/an fosfat de amoniu. La Uvarovo a fost pusă în funcțiune o instalație de fosfat de amoniu granulat cu o capacitate de producție de 540 000 t/an. O dezvoltare importantă cunoaște și combinatul chimic de la Severodonețc unde în afara unei instalații de metanol de 100 000 t/an și a unei instalații de caprolactamă de 20 000 t/an se construiește o instalație modernă de amoniac în colaborare cu firma Kellog. În anul trecut acest combinat a produs peste plan 90 000 t de îngrășăminte și 4 300 t de metanol.

În prezent se studiază posibilitatea construirii unui complex de îngrășăminte cu o capacitate de producție de 4500 t amoniac pe zi, precum, și pentru construirea unei instalații de îngrășăminte complexe cu o capacitate de producție de un milion de tone pe an.

În R. D. Germană, la Wittenberg se construiește un nou complex de îngrășăminte pe bază de gaze naturale din Uniunea Sovietică. La capacitatea finală din anul 1975, acest complex va produce 180 vagoane de îngrășăminte zilnic. La proiectarea și realizarea acestui combinat participă institute de proiectări și uzine constructoare de utilaje din U.R.S.S., Polonia, Ungaria și Cehoslovacia.

La Combinatul chimic de la Schwedt pe Oder s-a pus în funcțiune o instalație de acid azotic de 305 000 t/an, precum și o instalație de acrilonitril de 20 000 t/an cu concursul firmei ENSA pe baza unei licențe de la firma Litwin Corp. pentru acrilonitril și a unei licențe a firmei Grande Paroisse pentru instalația de acid azotic.

În Cehoslovacia, la sfîrșitul anului trecut, pe platforma industrială de la Semtin a fost pusă în funcțiune o instalație de 205 000 t/an îngrășăminte complexe, iar la Most a fost pusă în funcțiune o instalație de 20 000 t/an uree.

În Ungaria, producția de îngrășăminte chimice a crescut în anul 1972 cu 1% față de anul 1971 în timp ce consumul a crescut cu 11% atingînd 190 kg/hectar. La combinatul chimic de la Pet, s-a construit o instalație de acid azotic cu ajutorul Uniunii Sovietice. În cursul acestui cincinal se prevede, de asemenea, construirea unei instalații de amoniac pe gaze naturale cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi și a unui complex pentru fabricarea de îngrășăminte NPK.

În Bulgaria industria de îngrășăminte chimice a cunoscut o dezvoltare deosebită. În urmă cu două decenii, agricultura bulgară deținea peste 75% din totalul forțelor de muncă ale țării și peste 40% din venitul național în timp ce industria deținea 5% din totalul forțelor de muncă și 15% din venitul național. Amplul program de industrializare al Bulgariei a permis și dezvoltarea industriei de îngrășăminte care a început cu construirea combinatelor de la Dimitrovgrad și de la Povelianovo care au fost realizate pe baza tehnologiei și a utilajelor importante din U.R.S.S. Combinatul de la Dimitrovgrad a fost pus în funcțiune în anul 1951 ca o linie de amoniac de 30 000 t/an pe lignit, precum și cu o linie de azotat de amoniu. Sulfatul de amoniu s-a fabricat ca subprodus la Combinatul Siderurgic de la Kremikovsk. La Dimitrovgrad capacitatea de producție a amoniacului a crescut treptat la 140 000 t/an, în paralel crescînd și capacitățile de producție ale îngrășămintelor azotoase. Pînă în anul 1963 Combinatul chimic de la Dimitrovgrad a fost singura platformă producătoare de îngrășăminte cu azot a Bulgariei. În acel an a fost pusă în funcțiune o nouă platformă industrială la Starazagora care dispunea de o capacitate de producție de 189 000 t/an amoniac și 170 000 t/an azotat de amoniu. În anii 1963—1964 s-au construit instalații de uree la ambele combinate.

Producția, consumul și exportul de îngrășăminte azotoase a Bulgariei în perioada 1962—1972 exprimat în mii tone azot sînt indicate în tabela următoare:

	1962	1964	1966	1968	1970	1972
Producție	96	218	297	504	602	646
Consum	65	159	282	370	379	340
Export	32	34	26	80	194	240

Din examinarea acestor date rezultă că în perioada 1962—1966 consumul intern de îngrășăminte a crescut de peste patru ori în timp ce volumul exportului s-a menținut la același nivel. Exportul de îngrășăminte a început să crească sensibil abia în anul 1968. Acesta a devenit posibil ca urmare a construirii unor noi capacități de producție moderne printre care figurează două instalații de amoniac de 600 t/zi fiecare și două instalații de uree de cîte 900 t/zi construite cu ajutorul firmei Humphrey și Glasgow și Evence Copee, pe baza licenței SBA pentru amoniac și a licenței Stamicarbon pentru uree. Instalațiile de amoniac funcționează pe bază de gaze naturale ce au fost descoperite la Chiren în apropiere de Vrața. Folosirea gazelor naturale și înlocuirea carbunilor cu fracții petroliere la celelalte instalații de amoniac a dus la situația ca Bulgaria să dispună de o capacitate totală de amoniac de 630 000 t/an din care 50% este destinată ureei și 44% azotatului de amoniu. Prin punerea în funcțiune a instalațiilor de la Vrața producția de îngrășăminte cu azot a Bulgariei a atins 504 000 t azot în 1968 și respectiv 602 000 t în 1970. În anii care urmează se va construi la Povelianovo lîngă Varna o linie de amoniac de 630 t/zi și o linie de uree de 900 t/zi. Efectul creșterii producției și consumului de îngrășăminte chimice în agricultura bulgară s-a făcut resimțit. Astfel, în perioada 1966—1970, producția de cereale a crescut cu 57%, cea de porumb a crescut cu 133%, iar cea de tutun a crescut de peste două ori. Producția de carne a crescut de la 201 000 t în 1939 la 476 000 t în anul 1970, iar cea de lapte și de ouă a crescut de peste două ori. Desigur că la aceste realizări au contribuit și irigațiile și mecanizarea agriculturii. Actualul plan cincinal prevede noi instalații suplimentare destinate dezvoltării agriculturii pe baza cărora în anul 1975 volumul producției agricole va fi cu 17—20% mai mare decît în 1970.

Exportul de îngrășăminte al Bulgariei s-a axat în principal pe uree. Majoritatea exportului a fost destinată Indiei, Egiptului, Chinei, R. F. a Germaniei, Iugoslaviei, Greciei, Turciei, Tunisiei și Cubei. În țările Americii Latine, ale Africii și ale Asiei s-au exportat îngrășăminte în proporție de 35% din totalul exportului acestora. În țările vest-europene în anul 1972, s-au exportat peste 100 000 t uree și azotat de amoniu.

În China producția de îngrășăminte cu azot a crescut în anul 1972 cu 23,4% față de 1971 atingînd un nivel de producție de 2,036 milioane tone azot, situație care situează această țară pe locul patru în lume printre marile producătoare de îngrășăminte cu azot.

În cursul anului 1972 au fost puse în funcțiune noi instalații și au fost modernizate și extinse instalațiile de la Kirin, Tolien, Ciucion, Kiangsi și Pekin. La Schvan, instalația de amoniac a fost trecută de pe cărbuni pe gaze naturale. În anii care urmează se prevede construirea unor noi capacități de producție la Pekin și în provinciile Șantung, Yunan și Hopei

O dată cu dezvoltarea cercetărilor geologice, un număr din ce în ce mai mare de uzine de îngrăşăminte au început să folosească materii prime din zăcăminte recent descoperite în apropierea uzinelor. Printre noile unităţi moderne ce urmează a se construi în China figurează şi trei instalaţii de Uree de 1620 t/zi, ce vor fi livrate de Kellog pe baza unei licenţe Stamicarbon.
Prima instalaţie va fi pusă în funcţiune în anul 1976 iar celelalte două la un interval de cîte trei luni fiecare. Prin contractarea acestor instalaţii, firma Kellog va avea la activul său 28 de instalaţii de uree construite şi puse în funcţiune.

În industria amoniacului trecerea continuă la construirea de instalaţii cu capacitate de producţie tot mai mari a ridicat numeroase probleme legate de alegerea materialelor de construcţie ale utilajelor şi de construcţia reactoarelor de sinteză. În ultimii opt ani capacitatea de producţie maximă a instalaţiilor a crescut de la 600 la 1700 t/zi, iar pe planşetele proiectanţilor de specialitate se elaborează proiecte pentru instalaţii de amoniac de 3000 t/zi.
În instalaţiile de amoniac există numeroase schimbătoare de căldură cu fascicul tubular folosind apa ca agent de răcire. În multe cazuri, cînd apa nu conţine cantităţi apreciabile de clor, fasciculul tubular este confecţionat din oţel austenitic de tip 18/8. S-a constatat de multe ori că ţevile confecţionate din acest material se comportă foarte bine un număr de ani în care nu se observă un proces de coroziune progresiv dar la un moment dat cedează datorită coroziunii fisurante sub tensiune. Analiza apei de răcire la asemenea avarii indică un conţinut de cloruri de 50—500 părţi la milion. Remedierea sau prevenirea unor astfel de avarii se poate face fie modificînd continuu compoziţia apei de răcire, fie folosind un alt aliaj în locul oţelului austenitic 18/8. În acest sens s-a experimentat oţelul Sandvik 3Re 60 (ASTM 669-72) care prezintă o rezistenţă ridicată la coroziunea fisurantă sub tensiune provocată de clor. Într-o instalaţie de amoniac răcitoarele finale ale gazului de sinteză amplasate între metanator şi convertor au fost confecţionate din oţel de tipul 347. Gazul de sinteză conţinea 25% N_2 şi 75% H_2 şi circula prin spaţiul tubular. Schimbătoarele au funcţionat fără avarii timp de 4 ani şi s-au avariat imediat ce compoziţia apei de răcire s-a modificat, conţinutul în clor, crescînd la 60 p.p.m. S-au înlocuit ţevile deteriorate cu ţevi din oţel 3 RE 60 care funcţionează de un an fără avarii folosindu-se o apă de răcire cu clor. Rezultatele încurajatoare obţinute la răcitoarele finale au dus la folosirea ţevilor din oţel 3 RE 60 şi la răcitoarele intermediare de la compresoare, în locul ţevilor din oţel carbon. Oţelul 3 RE 60 au următoarea compoziţie:

C max	0,030	P (max)	0,03
Si	1,7	S (max)	0,03
Mn	1,5	Cr	18,5
		Ni	4,7
		Mo	2,7

Acest oţel, asemănător oţelului AISI 3166 nu poate fi folosit la schimbătoarele de căldură răcite cu apă de mare întrucît aceste oţeluri nu rezistă la o concentraţie de cloruri de 2000—45 000 p.p.m. În cazul răcirii cu apă de mare se folosesc ţevi confecţionate din oţeluri austenitice cu un conţinut extrem de redus de carbon de tipul ELC 2RK65 care conţine 19,5% Cr, 25% Ni, 4,5% Mo şi 1,5% Cu. Oţelurile din această grupă au o rezistenţă bună la coroziune faţă de majoritatea acizilor minerali, precum şi o rezistenţă bună la coroziunea fisurantă sub tensiune. În cazul proiectării schimbătoarelor de căldură destinate răcirii cu apă de mare, viteza de curgere a apei la oţelurile de tipul 2 RK 65 trebuie redusă la 1,5 m/s faţă de 3 m/s cît se ia în cazul alamei sau a aliajelor cupru-nichel 70/30. De asemenea, se recomandă ca apa de mare să circule prin spaţiul tubular.
În noile instalaţii de amoniac, energia calorică degajată este utilizată pe scară tot mai mare pentru generarea aburului de înaltă presiune necesar acţionării compresoarelor. În acest sens, în timp ce în vechile instalaţii de amoniac recuperarea aburului se făcea la 15 at şi circa 200°C în prezent căldura se recuperează prin abur de 100 at şi 500°C. Generatoarele de aburi sînt în general schimbătoare de căldură tubulare cu fascicolul în formă de U în care ţevile cu diametrul exterior de 22 mm şi grosimea peretelui de 2,5 mm. În spaţiul tubular circula un amestec de gaze conţinînd 15% NH_3, 60% H_2, 20% N_2 şi 5% Ar la temperatura de 500°C şi presiunea de 230 at, iar în spaţiul intertubular apă deionizată la temperatura de 310°C şi presiunea de 100 at.
Materialul de execuţie pentru generatorul de aburi din industria amoniacului trebuie să îndeplinească următoarele calităţi:
— să reziste la acţiunea hidrogenului şi a azotului;
— să reziste la coroziunea fisurantă, sub tensiune datorită apei;
— să aibe rezistenţe mecanice ridicate.
Hidrogenul atacă oţelurile fie dizolvîndu-se în acestea, fie reacţionînd cu carbonul sau carburile din oţel cu formare de metan. Atît oţelurile carbon slab aliate, cît şi oţelurile inoxidabile austenitice de tipul 18—8 sau oţelurile înalt aliate cu nichel de tipul aliajului 600 sînt atacate de hidrogen. Numai aliajul 800 se comportă bine la atacul hidrogenului. În ceea ce priveşte azotul, oţelurile slab aliate sînt atacate atît de repede la temperatura de 500° şi la presiuni între 200 şi 500 at, încît acestea nici nu pot fi luate în consideraţie ca materiale de construcţie. Prin creşterea conţinutului în crom creşte şi rezistenţa oţelului la atacul azotului. Oţelurile din grupă 310 conţinînd 25% crom şi 20% nichel sînt mai rezistente la atacul azotului iar oţelul SANICRO 30 prezintă cea mai bună rezistenţă.
În ceea ce priveşte rezistenţa la coroziunea fisurantă sub tensiune, aceasta este determinată de existenţa ionilor de clor în apa de răcire. Cele mai bune rezultate s-au obţinut cu aliajul 800.
Pe linia fluxului tehnologic, o problemă cheie în construirea şi funcţionarea liniilor tehnologice de mare capacitate o constituie reactorul pentru sinteza amoniacului. Vechiul sistem de reactoare în care temperatura gazelor care reacţionează este reglată cu ajutorul unor schimbătoare de căldură cu fascicul tubular aşezat axial prin masa de catalizator este limitat la linii tehnologice de pînă la 700 t/zi. Pentru capacităţi mai mari cantitatea de catalizator necesară trebuie împărţită în două sau mai multe straturi între care gazele pot fi răcite la o temperatură convenabilă pentru a nu reduce randamentul în amoniac şi pentru a nu se provoca sinterizarea catalizatorului. Există două metode de prevenire a acestor neajunsuri în cazul reactoarelor de mare capacitate. Într-unul din ele gazul de sinteză se încălzeşte parţial la temperatura de reacţie, adică se preîncălzeşte numai acea cantitate de gaze care trece prin primul strat de catalizator. După aceea gazele sînt amestecate cu gaze reci înaintea trecerii prin fiecare nou strat de catalizator. Un al doilea sistem constă din trecerea întregii cantităţi de gaze preîncălzite peste primul strat de catalizator, urmată de răcirea acestora înaintea fiecărui nou strat de catalizator. Dintre cele două sisteme, cel din urmă este mai economic din punct de vedere al catalizatorului dar implică un volum mai mare de reactor. Este ştiut faptul că corpurile de înaltă presiune ce constituie mantaua exterioară a unor astfel de reactoare sînt din ce în ce mai scumpe şi mai greu de montat şi întreţinut pe măsură ce creşte diametrul acestora. De aceea firma Braun din California a plasat catalizatorul în două reactoare aşezate în serie între care răcirea gazelor se realizează cu ajutorul unor schimbătoare de căldură mult mai ieftine decît cele plasate în interiorul reactorului. În fiecare dintre reactoare, de o construcţie simplificată, catalizatorul poate fi încărcat cu uşurinţă pe la partea superioară şi evacuat pe la partea inferioară prin guri de vizitare montate pe capac şi pe fund. În această situaţie reacţia decurge în două reactoare de aceeaşi formă dar de dimensiuni diferite, cel de al doilea reactor fiind mai înalt.
Gazul de sinteză proaspăt este amestecat în prealabil cu gaz recirculat şi la presiunea de circa 210 at este preîncălzit într-un schimbător de căldură tubular, la temperatura de reacţie înainte de a fi introdus în primul reactor. Încălzirea acestui gaz se face cu ajutorul gazelor calde ce rezultă de la cel de al doilea reactor şi apoi cu ajutorul celor ce ies din primul reactor. Amîndouă reactoarele funcţionează la o temperatură interioară de 400°C. Temperatura de ieşire a gazelor din primul reactor este de 515°C iar a gazelor din cel de al doilea reactor de 475°C. Concentraţia în amoniac a gazelor intrînd în primul reactor este de 3,7% vol. La ieşirea din primul reactor concentraţia în amoniac a gazelor atinge 12,6% vol, iar la ieşirea din al doilea reactor 16,5%. Gazele conţin circa 5% vol heliu, argon şi metan. Căldura rezultată din gazele primului reactor este folosită la preîncălzirea gazului de sinteză în timp ce căldura rezultată din gazele de la al doilea reactor este folosită la generarea de abur de 100 at şi apoi pentru preîncălzirea gazelor de sinteză încălzite în final cu căldura degajată din primul reactor. După recupe-

rarea căldurii gazelor de reacţie sînt răcite pentru condensarea amoniacului. Gazele rămase sînt apoi reciclate după separarea gazelor inerte şi a metanului.
Caracteristic acestui procedeu este simplitatea reactorului care este încărcat într-un coş cilindric în interiorul mantalei reactorului. Gazul de sinteză este introdus în reactor la temperatura de 400°C pe la partea inferioară a acestuia şi după ce parcurge spaţiul inelar dintre peretele reactorului şi coşul cu catalizator pentru a proteja mantaua reactorului de efectul unor temperaturi mai ridicate trece prin masa de catalizator de sus în jos în care reacţionează adiabatic şi iese pe partea inferioară. Temperatura de calcul a mantalei reactorului este de 415°C. O analiză a cineticii reacţiei şi a termodinamicii procesului, prezentată recent la un congres AIChE au dus la concluzia că procesul este stabil în operare atît în perioadele de funcţionare, cît şi în cele de pornire şi de oprire.
Procedeul descris este utilizat de trei ani într-o instalaţie de 905 t/zi amoniac aparţinînd societăţii Arco Chemical Co. amplasată la Fort Madison, instalaţia comportîndu-se bine. Catalizatorul folosit nu a fost redus în prealabil. Reducerea catalizatorului în reactor a durat 9 zile, datorită unor întreruperi în alimentarea cu gaz de sinteză. Dacă alimentarea ar fi fost continuă reducerea catalizatorului ar fi durat sub 5 zile. În perioada ce a trecut nu au apărut deficienţe sau avarii în funcţionarea reactoarelor. O fisură apărută în sudura unui schimbător de căldură folosit la recuperarea căldurii reziduale a permis intrarea apei în cel de al doilea reactor care a fisurat coşul în care se afla depozitat catalizatorul şi a necesitat oprirea şi repararea acestuia. Cu acest prilej s-a înlocuit şi catalizatorul din cel de al doilea reactor. La primul reactor, catalizatorul iniţial este încă în funcţiune. După doi ani de la punerea în funcţiune a instalaţiei aceasta a funcţionat la o capacitate de producţie de 115% faţă de capacitatea proiectată, iar după trei ani de la punerea în funcţiune instalaţia funcţionează la o capacitate de 105% faţă de cea proiectată, şi la o presiune de lucru mai mică cu 14 at. Temperatura din reactor se controlează cu multă uşurinţă. Din experienţa acumulată rezultă că temperatura interioară nu este necesar să depăşească 405° în nici o fază de operare. Temperatura maximă a gazelor a fost de 450°C la ieşirea din primul reactor, şi a fost o temperatură accidentală de scurtă durată ce a apărut după o scurtă întrerupere, cînd reactorul a fost cald. Pentru răcire s-au folosit în recirculare gaze reci. Dacă instalaţia este oprită pentru o perioadă nu mai mare de 24 ore, reactoarele rămîn suficient de calde pentru ca instalaţia să poată fi repornită instantaneu fără a fi necesară o operaţie de încălzire. Dacă instalaţia este rece, încălzirea ei durează circa 6 ore, după care începe să producă amoniac.

Extracţia hidrocarburilor aromatice a cunoscut recent noi perfecţionări prin folosirea unui nou solvent şi anume a N-formilmorfolinei (NFM). Deşi capacitatea acestuia de a dizolva selectiv hidrocarburile aromatice este cunoscută de peste 30 de ani, utilizarea lui pe scară industrială este de dată recentă. Procedeul de distilare extractivă cu ajutorul NFM a fost pus la punct de firma Koppers din R. F. Germania. N-formilmorfolina, care are un punct de fierbere de 243°C este superior celorlalţi solvenţi selectivi folosiţi pînă în prezent ca N-metilpirolidona, N-acetilmorfolina, sulfolanul şi trietilenglicolul întrucît face posibilă separarea prin distilare a hidrocarburilor aromatice de cele nearomatice avînd un punct de fierbere apropiat. Noul solvent este termic stabil şi necorosiv iar preţul de 3 mărci/kilogram este considerat accesibil. Datorită faptului că în prezenţa NFM produce o ridicare a punctului de fierbere a hidrocarburilor nearomatice, benzenul şi toluenul pot fi recuperate, împreună într-o singură instalaţie de distilare extractivă, obţinîndu-se un benzen de 99,9% şi un toluen de 98% care poate fi folosit la dezalchilare pentru obţinerea benzenului. Eficienţa economică a procedeelor de distilare extractivă scade pe măsură ce scade conţinutul în hidrocarburi aromatice a fracţiei ce serveşte ca materie primă. În astfel de situaţii apare mai economică extracţia lichid-lichid. În majoritatea cazurilor se face o preextracţie lichid-lichid pentru separarea unui concentrat în benzen-toluen-xileni, care apoi se supune unei distilări extractive. În procedeul Aromex, NFM este unicul solvent folosit atît pentru preextracţia lichid-lichid, cît şi pentru distilarea extractivă. Pentru reducerea solubilităţii hidrocarburilor nearomatice în faza de preextracţie se adaugă solventului NFM apă în proporţie de 2—5%. Este important de semnalat faptul că dacă se reduce conţinutul în apă sub această limită, se micşorează selectivitatea solventului în timp ce dacă volumul de apă creşte peste limita superioară indicată se reduce solubilitatea hidrocarburilor aromatice. Procedeul Aromex a fost utilizat pentru prima dată într-o instalaţie de separare a benzenului şi toluenului ce a funcţionat iniţial cu trietilenglicol.
După adaptările aduse instalaţiei, capacitatea de producţie folosind noul solvent s-a dublat, iar calitatea hidrocarburilor separate s-a îmbunătăţit. Astfel la benzen conţinutul în hidrocarburi nearomatice a scăzut sub 150 p.p.m., iar la toluen s-au obţinut limite similare.
Instalaţia pe care a fost experimentat noul solvent a funcţionat la următorii parametrii:

— debitul materiei prime, 65 t/h
— compoziţia materiei prime: benzen 9%, toluen 25%, hidrocarburi nearomatice 66 %
— Randamente de extracţie: benzen 98,9%, toluen 93,6%
— Puritate: benzen 99,98%, toluen 99,97%
— Raportul solvent/materii prime:
— la preextracţie 3:1
— la distilare extractivă 0,5

Utilităţi consumate pe tonă de hidrocarburi aromatice extrase:

— energie calorică 66 M cal
— energie electrică, 47 kWh
— apă de răcire, 40 m³
— NFM 160 g

Instalaţia ce a realizat performanţele indicate a folosit o fracţie de benzen-toluen provenită de la reformare. În cazul unei instalaţii pentru extracţia benzenului dintr-o fracţie de la piroliză cu o capacitate de producţie de 80 000 t/an benzen rezultă următorii parametrii:

— Debit de distilare extractivă 12,2 t/oră
— Randament de extracţie 97%
— Debit de benzen 10 t/h
— Puritate benzen 99,95%

Conţinut în hidrocarburi nearomatice sub 500 p.p.m.
Raport solvent/materie primă 3,5:1
Consumul de utilităţi pe tona de benzen extras:

— energie calorică 350 Mcal
— energie electrică 10 kWh
— apa de răcire 28 m³
— Solvent 50 g

Un nou produs industrializat rezultat prin chimizarea gazului metan este tetraoxanul sau tetraoximetilena, un tetramer ciclic al formaldehidei. Elaborarea unei tehnologii pentru obţinerea tetraoxanului a fost generată de cercetările de laborator începute în anul 1962, la Grupul Du Pont de Nemours — S.U.A. Aceste cercetări au fost axate pe obţinerea răşinilor poliformaldehidice din alte materii prime decît formaldehida şi dioxanul. Tetraoxanul a fost preparat pentru prima dată de către Standinger în anul 1925 prin descompunerea termică a diacetatului polioximetilenei în vid, dar procedeul nu putea fi industrializat în condiţii eficiente din punct de vedere economic.
În prezent tetraoxanul se obţine pe scară industrială direct din soluţia apoasă de formaldehidă. În prezenţa unui catalizator acid se formează tetraoxan cu o viteză mare şi trioxan cu o viteză de reacţie mai mică. Trioxanul format se elimină uşor din masa de reacţie prin distilare întrucît formează cu apa un amestec azeotropic. Catalizatorul de polimerizare folosit, un acid anorganic sau organic, trebuie să fie insolubil în solventul folosit la extracţia tetraoxanului. După distilarea trioxanului masa de reacţie se amestecă ca solvent şi după decantare se formează un strat inferior apos conţinînd formaldehidă, apă şi catalizator şi un strat superior conţinînd tetraoxanul dizolvat în solventul folosit. Extractul cu tetraoxan este trecut printr-o coloană cu umplutură pentru separarea fracţiilor volatile a apei, a trioxanului, şi a unei părţi din solvent, toţi aceşti componenţi fiind reintroduşi în reactor. Extractul concentrat este introdus într-o coloană de distilare sub vid din care se obţine o soluţie cu 30% tetraoxan şi solvent care se recirculă. Această soluţie este trimisă într-un cristalizor de unde rezultă cristale cu peste 99% tetraoxan restul fiind apă şi solvent. Leşia mumă rămasă de la cristalizare este reintrodusă în fabricaţie. Tetraoxanul brut este

recristalizat pentru eliminarea apei şi a impurităţilor insolubile. Produsul recristalizat şi centrifugat este apoi supus uscării obţinîndu-se un tetraoxan cu o puritate de minimum 99,8%. Tetraoxanul este un material foarte bun pentru obţinerea răşinilor poliformaldehidice dar este prea scump. El este folosit pentru moment la apretarea ţesăturilor celulozice întrucît formează cu aceasta legături încrucişate care imprimă ţesăturilor o rigiditate nedeformabilă.

Impregnarea bumbacului sau a ţesăturilor de bumbac în amestec cu fibre sintetice se face prin cufundarea acestora într-o soluţie conţinînd 3—4% tetraoxan şi 3—4% soluţie de catalizator acid. După o preuscare pentru eliminarea umidităţii, ţesăturile sînt supuse unui tratament termic la 150—160°C timp de cîteva minute. Prin acest tratament se îmbunătăţesc substanţial proprietăţile de rezistenţă, neşifonabilitate şi de spălare. Luciul ţesăturilor şi permeabilitatea la gaze nu sînt modificate prin acest tratament.

Procedeul a fost pilotat în Japonia înainte de a fi industrializat. Drept catalizatori pot fi folosiţi persulfaţi de sodiu sau potasiu, pirosulfaţi şi bisulfaţi, iar dintre compuşii organici acidul sulfuric, cei ai alfanaftilaminei, al antrachinonei, acidul picric, toţi aceşti catalizatori permiţînd obţinerea unui randament de peste 20% în tetraoxan faţă de formaldehidă. Oricum în industria textilă, tetraoxanul va înlocui pe scară largă răşinile melaminice şi uretanice sau dimetilolglioxalul monoureinei folosite pe scară largă pînă acum. Datorită proprietăţilor tetraoxanului şi a posibilităţilor de perfecţionare a acestui procedeu se întrevede utilizarea tetraoxanului la fabricarea răşinilor poliformaldehidice.

Lipsa tot mai acută de hidrocarburi naturale, lichide şi gazoase a determinat în ultimii ani iniţierea unui amplu program de cercetare pentru a transforma cărbunii în metan sau în alte hidrocarburi. În rîndurile de mai jos se face o succintă trecere în revistă a celor mai importante procedee de gazeificare a cărbunilor realizate pînă acum.

— *Procedeul Hygas*, pus la punct de Oficiul de Cercetări al Cărbunelui din Departamentul Interior al S..U.A. constă dintr-un proces de hidrogenare directă a cărbunelui fin pulverizat. În acest scop cărbunele brut este măcinat în particule fine şi uscate. Înainte de hidrogenare, pentru a preveni aglomerarea la temperaturi ridicate cărbunii bituminoşi sînt supuşi unui tratament special care constă din introducerea acestora sub forma unui pat fluidizat prin care se suflă aer fierbinte. Lignitul şi cărbunii nebituminoşi nu se supun acestui tratament. După aceasta cărbunii sînt amestecaţi cu o fracţie de ulei uşor sub forma unui slam şi trimişi la hidrogenare. Coloana de hidrogazeificare înaltă de 45 m conţine trei zone de pat fluidizat. În zona superioară are loc uscarea cărbunelui cu ajutorul gazelor calde provenite din zonele inferioare. În zona mijlocie care este de fapt prima zonă de reacţie se produce aproximativ o treime din cantitatea totală de metan format. Aceasta se formează prin reacţia dintre cărbune şi hidrogenul generat în zona inferioară care este considerată şi cea de a doua zonă de reacţie. O a doua treime din cantitatea totală de metan formată rezultă din zona inferioară şi se formează din cărbune şi hidrogenul provenit de la un generator. Gazele rezultate din această coloană, se degajă pe la partea superioară şi sînt trimise în turnuri de spălare unde are loc răcirea lor. Din aceste turnuri se valorifică aburul format şi se separă uleiurile uşoare şi pulberile de cărbune antrenate. După răcire gazele sînt supuse unei purificări pentru eliminarea compuşilor cu sulf şi a bioxidului de carbon şi apoi introduse în reactorul final de metanare unde din hidrogenul rezidual nereacţionat şi oxidul de carbon, ambele existente în gaze se formează metan în proporţie de circa o treime din cantitatea totală de metan rezultată.

Gudroanele calde rezultate din coloana de hidrogazeificare care se scurg pe la baza acesteia sînt tratate cu aburi pentru a se forma hidrogen şi oxid de carbon. Cantitatea de căldură necesară acestei reacţii este cedată de rezistenţa electrică creată de însuşi faptul că patul fluidizat format cu ajutorul acestor gudroane. Gazele rezultate bogate în hidrogen sînt trimise la baza coloanei de hidrogazeificare. Gudroanele fierbinţi evacuate sînt răcite şi după separarea unor fracţii lichide ce se valorifică, rezidiul este folosit drept combustibil.

Procedeul Lurgi — care este aplicat industrial în treisprezece instalaţii constă dintr-o gazeificare sub presiune, o conversie a gazelor rezultate, o purificare prin procedeul Rectisol, o metanare şi o purificare a metanului rezultat. Cărbunele este gazeificat cu oxigen şi aburi la 28 at într-un reactor gravitaţional în care are loc uscarea, devolatilizarea şi gazeificarea cu un randament termic de peste 90%. Aproximativ jumătate din gazele rezultate sînt trecute printr-un convector în care vaporii de apă reacţionează cu gazul. Răcirea gazelor are loc cu valorificarea căldurii. Gazele sînt apoi purificate prin procedeul Rectisol, eliminîndu-se astfel bioxidul de carbon, compuşii cu sulf şi celelalte impurităţi. După purificare şi răcire gazele sînt supuse unui proces de metanare. Fracţia lichidă rezultată din contactul vaporilor de apă cu cărbunii conţine fenoli, amoniac şi acizi graşi.

Eliminarea fenolilor şi a amoniacului are loc prin procedeul Phenosolvan gazele purificate avînd un conţinut de sub 20 p.p.m. fenoli şi sub 60 p.p.m. amoniac. Apele reziduale sînt supuse unei epurări biologice.

Procedeul Syntham pus la punct de către Biroul Minelor din cadrul departamentului Interior al S.U.A. se află în fază de instalaţie-pilot cu o capacitate de prelucrare de 75 t cărbune pe zi. Acest procedeu permite obţinerea metanului printr-o pretratare a cărbunelui, o gazeificare, o conversie, o purificare şi o metanare. Pretratarea cărbunelui constă din trecerea acestuia, fin măcinat printr-o coloană cu pat fluidizat în contra curent cu un amestec de oxigen şi abur la temperaturi de aproximativ 450°C pentru a preveni orice tendinţă de aglomerare. Cărbunele astfel pretratat este introdus într-o coloană de gazeificare pe la partea superioară a acesteia, în contracurent cu un amestec de aburi şi oxigen introdus pe la baza coloanei. Coloana de gazeificare funcţionează la presiunea de 70 at şi la temperatura de pînă la 1000°C. Gazul de sinteză rezultat este evacuat pe la partea superioară a coloanei, iar cărbunele nereacţionat şi gudroanele formate pe la partea inferioară gudroanele pot fi folosite drept combustibil pentru generarea aburului necesar în proces. Gazele rezultate din coloana de gazeificare conţin vapori de apă, praf, hidrogen, metan, hidrocarburi grele, hidrogen sulfurat, oxid şi bioxid de carbon. Prima fază de purificare constă din eliminarea particulelor solide, a gudroanelor şi a uleiurilor. Această operaţie se face simultan cu răcirea gazelor cu ajutorul unui tub venturi.

După eliminarea gudroanelor şi a particulelor solide gazele sînt trecute la conversie pentru obţinerea unui raport de CO/H_2 de 1:3 necesar metanării. În continuare are loc eliminarea bioxidului de carbon şi a hidrogenului sulfurat prin spălarea lor cu o soluţie fierbinte de carbonat de potasiu. După această ultimă purificare, gazele sînt introduse într-o coloană de metanare în care drept catalizatori este folosit nichelul Raney pe suport. Reacţia de metanare fiind puternic exotermă, căldura rezultată este valorificată prin generare de aburi. După metanare, gazele sînt supuse unei operaţii finale de purificare în care se folosesc mijloace convenţionale. Presiunea în întreaga instalaţie este de 70 at, iar temperatura de metanare de 400°C. Consumul de abur inclusiv pretratamentul iniţial pe tona de cărbuni este de 1,3 tone, iar cel de oxigen de 0,3 t pe tona de carbuni. După punerea la punct a procedeului în fază pilot se preconizează industrializarea lui într-o instalaţie cu o capacitate de prelucrare de 15 000 t cărbune/zi.

Procedeul Bi-gaz pus la punct de către Oficiul pentru cercetarea cărbunelui de pe lîngă Departamentul Interior din S.U.A. care permite obţinerea unui gaz sintetic complet interşanjabil cu gazul natural. În acest procedeu, cărbunele pulverizat împreună cu aburul sînt introduse în partea superioară a coloanei de gazeificare (secţiunea doua) în timp ce oxigenul în amestec cu abur şi gudron sînt introduse în partea inferioară a coloanei de gazeificare (secţiunea întîia). Substanţele volatile ale cărbunilor introduşi în secţiunea doua sînt transformate în metan de către gazul de sinteză fierbinte format în secţiunea întîia. Coloana de gazeificare funcţionează la presiuni între 70 şi 100 at. Din coloană rezultă un gaz de sinteză ce conţine şi metan. Cenuşa şi cărbunele cocsificat, negazeificat se scurg de-a lungul pereţilor interiori ai coloanei şi sînt evacuate pe la baza acesteia.

Gazele formate în coloană evacuate pe la partea superioară a acesteia sînt trecute printr-un ciclon care separă ultimele urme de gudroane care se reintroduc în secţiunea întîia a coloanei de gazeificare. Hidrogenul este produs într-un convertizor prin reacţia dintre oxid de carbon şi vaporii de apă. Hidrogenul, oxidul de carbon şi metanul, cei trei componenţi principali ai amestecului de gaze rezultat, sînt purificate într-un scruber pentru eliminarea gazelor acide şi în special a sulfului, precum şi pentru eliminarea amoniacului. După purificare gazele sînt trecute printr-o coloană de metanare în care hidrogenul şi oxidul de carbon reacţionează

cu formare de metan și apă. Pentru acest procedeu se află în curs de construcție o instalație-pilot.

Din procedeele descrise rezultă că oricare ar fi metoda de gazeificare, gazele rezultate trebuie purificate înainte de a fi supuse metanării. În rîndurile ce urmează se descriu succint cîteva procedee mai noi de purificare a gazelor:

— procedeul Adip prin care se elimină hidrogenul sulfurat, bioxidul de carbon și mercaptanii, se bazează pe absorbția și regenerarea unei soluții apoase de alcanol-amine care reacționează cu gazele acide. Absorbția gazelor are loc în coloana în care gazele circulă în contracurent cu soluția de amine. Conținutul de hidrogen sulfurat al gazelor după purificare scade la sub 10 p.p.m. Procedeul este foarte flexibil funcționînd fie la presiunea normală, fie la suprapresiuni, micșorînd astfel dimensiunile instalației. În cazul unui amestec de gaze conținînd 15,6% vol. hidrogen sulfurat și 0,3% vol. bioxid de carbon la un debit de gaze de 925 t/zi, rezultă un gaz cu un conținut de 100 p.p.m. hidrogen sulfurat și 0,1% bioxid de carbon, folosind un volum de soluții de absorbție de 200 m^3/oră. Consumul de abur într-o astfel de instalație este de 450 t/zi, cel de energie electrică de 3 000 kw oră pe zi, iar cel de solvent de 70 kg/zi. Costul unei astfel de instalații este estimat la 1 mil. de dolari. Procedeul Adip este aplicat în 130 instalații industriale.

Procedeul Alkazid pus la punct de Grupul vest-german BASF este folosit la absorbția selectivă a hidrogenului sulfurat sau la absorbția simultană a hidrogenului sulfurat și a bioxidului de carbon la presiunea atmosferică sau la suprapresiuni. Ca solvent selectiv în acest procedeu se folosește fie sarea de potasiu a acidului metilaminopropionic atunci cînd trebuie eliminat bioxidul de carbon, sau simultan bioxidul de carbon și hidrogenul sulfurat, fie sarea de potasiu a acidului dimetilaminoacetic atunci cînd se folosește pentru absorbția selectivă a hidrogenului sulfurat. Absorbția are loc în coloane obișnuite, în contracurent, iar desorbția gazelor absorbite prin încălzirea soluției. În funcție de gradul de purificare dorit și de conținutul inițial în impurități se determină condițiile de lucru. Procedeul folosind soluții de absorbție necorosive și cu tensiuni mici de vapori, nu apar pierderi în instalații și nici o uzură prematură a acesteia. Solubilitatea mică a hidrocarburilor în soluțiile folosite la absorbție reduce la minimum pierderile în hidrocarburi în timpul purificării. Procedeul este aplicat în 80 de instalații.

Procedeul Banfield pus la punct de firma cu același nume din Pittsburg — S.U.A., care constă din absorbția hidrogenului și a bioxidului de carbon cu ajutorul unei soluții de carbonat de potasiu la presiuni ce variază între 7 și 140 at, în funcție de concentrația inițială a gazelor în cele două impurități. După absorbție soluția de carbonat de potasiu este adusă la presiunea atmosferică pentru absorbție, și apoi reciclată. În condițiile impuse de compoziția gazelor primare și de calitatea produselor purificate se determină parametrii de funcționare ai instalației. Procedeul este aplicat pe scară industrială în peste 250 instalații.

— Procedeul, Catacarb pus la punct de firma nord-americană Eickmeyer, care constă din absorbția hidrogenului sulfurat și a bioxidului de carbon într-o soluție de săruri de potasiu. Absorbția se face în două trepte, iar regenerarea soluției se face prin barbotarea de aburi. Soluția regenerată se reintroduce în instalație. Temperatura de absorbție variază între 50 și 120°C, iar presiunea între 14 și 70 at, cele mai multe instalații funcționînd între 20 și 35 at. Procedeul este aplicat pe scară industrială în 66 de instalații.

— Procedeul Econamin pus la punct de Fluor Engineers este aplicat în 19 instalații industriale. El constă din absorbția hidrogenului sulfurat și a bioxidului de carbon din gaze cu ajutorul unei soluții de $HO—C_2H_4—O—C_2H_4—NH_2$ denumită comercial deglicolamina (DGA). Folosind acest solvent se obțin gaze cu un conținut mai redus de hidrogensulfurat sau de bioxid de carbon decît în cazul folosirii monoetanolaminei sau dietanolaminei. Instalația de purificare este similară celor ce folosesc etanolaminele ca solvent, unele din acestea fiind de altfel trecute pe DGA. Concentrația obișnuită a soluției de DGA este de 65% față de 25—40% în cazul monoetanolaminei, fapt ce micșorează volumul soluției recirculate și cheltuielile de operare ale instalației.

Procedeul Fluorosolvent — pus la punct de aceeași firmă Fluor Engineers ca și procedeul anterior, este utilizat în cazul în care gazele supuse purificării conțin cantități mari de bioxid de carbon și hidrogen sulfurat. Ca solvent în acest procedeu se folosește carbonatul propilenei care asigură o capacitate mare de absorbție și care permite deseori gazelor prin detentă fără consum de căldură poate fi executată integral din oțel carbon, iar economia de energie constituie argumente economice în favoarea acestui procedeu industrializat pînă în prezent în 10 instalații.

Procedeul Purisol — pus la punct de firma vest-germană Lurgi și industrializat pînă în prezent în patru instalații. Procedeul Purisol folosește ca solvent *n*-metilpirolidona.

În cazul unui gaz conținînd 33,15% vol. bioxid de carbon, după purificare conținutul în bioxid de carbon a scăzut la 0,10% vol.

Procodeul Rectisol — pus la punct tot de firma Lurgi ca și procedeul anterior, este aplicat în aproximativ 30 instalații industriale. Procedeul folosește ca solvent metanolul, cu care gazele răcite în prealabil sînt spălate pentru eliminarea hidrogenului sulfurat și a bioxidului de carbon. Desorbția celor două gaze se face prin încălzire.

Procedeul Selexol — pus la punct de către firma nord-americană Allied Chemical Corp, folosește ca solvent pentru eliminarea hidrogenului sulfurat, a bioxidului de carbon și a mercaptanilor, dimetileterul polietilenglicolului care au și proprietăți deshidratante. Acest procedeu permite obținerea unor gaze cu sub 1 p.p.m. sulf. În comparație cu instalații de purificare similare monoetanolamină, investițiile se afirmă că sînt mai reduse cu 40%, iar cheltuielile anuale de operare cu 50%. Procedeul se află în curs de industrializare.

* * *

În Uniunea Sovietică se dezvoltă, într-un ritm rapid, producția de îngrășăminte complexe de tip fosfat monoamoniacal. Astfel, la Kinghisepp, a început în anul 1972, construcția unei fabrici care va produce anual 680 000 t fosfat monoamoniacal. Acidul sulfuric necesar se va fabrica deja începînd din acest an. De asemenea la începutul anului 1973, a intrat în funcțiune — la Uvarovo — fabrica de 540 000 t/an fosfat monoamoniacal granulat. Utilajele necesare au fost livrate de uzinele de la Riga, Vilnius, Dușambe, Kazan, Moghilev și Ivanov.

★

La Novopolotsk — Uniunea Sovietică — s-a terminat montajul unei fabrici de acrilonitril cu o capacitate de 50 000 t/an, o unitate de acid cianhidric și alta de acetonitril, realizate în colaborare cu un consorțiu japonez. Contractul semnat în 1965 s-a ridicat la 24 mil. dolari. Know-how-ul tehnic aparține firmei nipone Asahi Chemicals.

★

În Republica Democrată Germană, în cadrul Combinatului chimic de la Schwedt pe Oder, s-a terminat construcția unei fabrici de acid azotic de 305 000 t/an, a cărei inginerie a fost asigurată de firma franceză Grande Paroisse.

Tot aici, s-a montat și o unitate ce va produce anual 20 000 t acrilonitrili, după procedeul Litwin Corp.

Responsabil pentru construcția ambelor instalații a fost Societatea ENSA.

★

În Sicilia, la Santa Agata Militello, lîngă Messina, se realizează un nou complex capabil să producă 15 000 t/an îngrășăminte organice mixte și 3.000 t/zi îngrășăminte compuse.

Investițiile se ridică la mai mult de 600 mil. lire.

În felul acesta, vor fi lansate pe piață noi sortimente de îngrășăminte cu conținut ridicat de organice.

★

Republica Populară Chineză a semnat, de curînd, un contract de colaborare cu firma Kellogg Co., privind realizarea a trei mari fabrici de uree, fiecare avînd o capacitate zilnică de 1 620 tone.

Toate instalațiile vor lucra după procedeul Stamicarbon cu stripare. Prima va

intra în funcțiune în 1976, ia celelalte — succesiv, la interval de trei luni.
Valoarea contractului se ridică la 100 mil. Fl.
Kellogg Co. asigură proiectarea, utilajele principale, precum și construcția și darea în funcțiune.

★

În Italia, la Termini Imerese, Societatea Orinoco a terminat construirea a două fabrici care vor produce anual 70 000 t săruri de crom și bor.
În cadrul aceluiași combinat chimic, se mai fabrică: 200 mii t/an acid sulfuric, fosfați și sulfați de sodiu și de potasiu, polifosfați și silicați de sodiu.

★

Societatea niponă Takedo aplică un nou procedeu în unitatea pe care o construiește, pentru producerea anuală a 60 000 t izoprenmonomer.
Acesta a fost pus la punct de Societatea amintită, în colaborare cu Institutul guvernamental de cercetări de fizică și chimie și constă în sinteza, într-o singură treaptă a izoprenului, folosind izobutilenă și formaldehidă.
Investițiile au fost evaluate la mai puțin de 3,3 mil. yeni.

★

În Republica Populară Democrată Coreeană, la Mipo Bay, se realizează, în cooperare cu firma engleză, Cryoplants Ltd., o instalație pentru rectificarea aerului cu o capacitate totală de 1600 Nm^3/oră oxigen și azot lichid sau gaz.
În valoarea contractului de 500 000 lire, sînt incluse și depozitele, precum și compresoarele de oxigen gazos.
Darea în exploatare va avea loc în mai 1974.

★

În Republica Cuba, la Cienfuego, se construiește, în colaborare cu Sim — Chem, un complex de îngrășăminte care va costa 16 mil. lire sterline.
Acesta constă dintr-o fabrică de amoniac de 700 t/zi, alta de acid azotic de 675 t/zi, una de azotat de amoniu de 555 t/zi și de uree de 550 t/zi, inclusiv utilitățile, printre care o mare termocentrală.
Ca materie primă, se va utiliza produse nafta.

★

În Olanda, la Bow, Societățile Rigips Banstoffwerke Gmbh și DSM au hotărît construirea unei mari fabrici pentru realizarea panourilor prefabricate, precum și a altor materiale de construcție, utilizînd ca materie primă gipsul, rezultat ca deșeu la fabricarea îngrășămintelor cu fosfor.
Instalația va prelucra, anual 400 000 t fosfogips și va costa 90 mil. guldeni. Darea în funcțiune va avea loc în anul 1975.
Procedeul de prelucrare a fosfogipsului brut se bazează pe know-how-ul firmei Rigips. Fabrici similare, care aplică aceeași metodă, sînt deja în funcțiune și anume: două în Republica Federală Germania, una în Franța și alta în Austria.
Fosfogipsul deșeu este adus de la fabrica din Pernis, după ce, în prealabil, a fost supus unui tratament adecvat.
Intrarea în funcțiune va avea loc în 1975.

★

În Italia, la Sarroch — Sardinia, se realizează, în colaborare cu firma Foster — Wheeler, o fabrică de proteine din hidrocarburi cu o capacitate anuală de 100 000 t.
Ca materie primă, se va utiliza parafina normală de la o rafinărie învecinată, și ea în curs de realizare.
Investițiile, în valoare de 20 mil. lire sterline, vor fi asigurate de British Petroleum Company, căreia îi aparține procedeul. Acest procedeu se mai aplică și în instalațiile de la Grangemouth — Anglia (4 000 t/an) și Lavera — Franța (20 000 t/an).
Produsul obținut se utilizează la hrana suplimentară a animalelor în Anglia, Franța, Danemarca, Olanda, Italia, Republica Federală Germania.
Pînă acum, proteina fabricată după procedeul B.P.Co este singura aprobată de Ministerul Sănătății din Italia.
La cea de a doua instalație, tot de 100 000 t/an, planificată a se realiza de Liquigas la Saline di Montebellox Ionico, după procedeul nipon Kanegafuchi, nu au început construcțiile, întrucît nu a obținut aprobarea pentru produs.

★

Republica Populară Chineză a semnat, la începutul acestui an, un contract de colaborare cu Japonia, privind realizarea unei fabrici de etilenă de 120 000 t/an și a unei instalații de cracare a petrolului.
Valoarea contractului este de 9 mil. yeni. Procedeul de fabricare a etilenei a fost pus la punct de Mitsubishi Petrochemical și se afirmă că este primul care permite obținerea etilenei dintr-o varietate mare de materii, prime începînd cu etanul și terminînd cu gazele petroliere grele.
O altă fabrică, tot de etilenă, de 300 000 t/an se construiește în colaborare cu altă firmă niponă, și anume Toyo Engineering.

★

În Republica Populară Ungară, la Szolnok, a intrat în funcțiune, la parametrii proiectați, o nouă fabrică de acid sulfuric, cu o capacitate anuală de 200 000 t. Combinatul, care are patru instalații de acid sulfuric, produce cca. 90% din totalul de acid sulfuric al Ungariei.
Ca materie primă, se folosește sulful importat din Polonia, pe baza unui contract de lungă durată. De asemenea o parte din echipament a fost livrat tot de aceeași țară.

★

Uniunea Sovietică va construi în sudul Franței, la Sête, o rafinărie care va prelucra anual 3 mil. t petrol brut, pe baza unui contract ce a fost perfectat de curînd, între Techmashexport și Societatea STELA, un distribuitor independent de produse petroliere.
Aceasta este asemănătoare cu rafinăria construită de URSS la Izmir — Turcia.
Echipamentul va fi livrat de Uniunea Sovietică, iar computerul și sistemele electronice, de Franța.
Firma de inginerie BEICIP a fost însărcinată cu verificarea planurilor privind poluarea mediului înconjurător.
Darea în exploatare va avea loc cel mai tîrziu în 1975.

★

În Anglia, la Bogan Bay, este gata să intre în funcțiune instalația de hidrocarburi clorurate cu o capacitate orară de 2,5 t, ce aplică un procedeu continuu de fabricație.
Constructorul principal a fost Societatea Lummus.

★

În Suedia, la Helsingborg, s-a terminat construcția fabricii de acid fosforic cu o capacitate zilnică de 300 t P_2O_5, care a costat circa 1,75 mil. lire.
Investițiile s-au realizat în colaborare cu firma Sim-Chem.
Aplicînd procedeul de fabricație Prayon, se obține un sulfat de calciu deșeu de mare puritate, ce poate fi utilizat în industria materialelor de construcție.

★

Este în curs de montare la Jamasankoski — Finlanda — o fabrică de proteine sintetice cu o capacitate de 10 000 t/an, care va aplica un procedeu propriu.
Darea în funcțiune va avea loc la începutul anului 1974.
Ca materie primă, se vor utiliza soluțiile reziduale bisulfitice de la morile de pastă de lemn.
Se fac cercetări intensive pentru folosirea acestor proteine și în hrana oamenilor, nu numai la animale.

★

Una din cele mai mari instalații din lume, privind desalinizarea apei de mare, se realizează în Kuweit, la Shnaiba, cu ajutorul tehnic al firmei franceze Société Alsthom.
Aceasta cuprinde cinci unități de distilare cu detență multiplă, capabilă să producă, fiecare, zilnic, 22 500 m^3 apă dulce. La realizarea acestei instalații gigant, se vor utiliza peste 300 t. nichel, în special pentru schimbătoarele de căldură, pompe, precum și alte aliaje necesare de nichel — cupru.

★

Societatea Boston Gas realizează în SUA, la Everett — Mass, o instalație pentru producerea de gaze naturale substituite (SNG), cu o capacitate zilnică de circa 1,15 mil. m^3, pentru completarea necesarului său de gaze naturale.
Intrarea în funcțiune va avea loc în luna noiembrie 1973.
Instalația va lucra după procedeul japonez „Methane Rich Gass" (MRG), ce aparține lui Japan Gasoline Company.

CHIMIE FIZICĂ • CINETICĂ • CATALIZĂ

Proprietăţile dielectrice ale unor zeoliţi hidrataţi. La zeoliţi hidrataţi, comportarea moleculelor de apă adsorbite, cît şi aceea a cationilor care se pot schimba, poate fi studiată prin măsurători simultane de conductivitate şi dielectrice.
Autorii au studiat fanjasite sintetice hidratate saturate cu Na^+ sau K^+, la care raportul Si/Al a avut valorile 1,22; 1,71; 2,51; 2,98. S-a urmărit, în special, influenţa numărului de cationi asupra comportării zeoliţilor şi asupra proprietăţilor apei adsorbite. Măsurătorile de conductivitate şi dielectrice au fost efectuate la temperaturi mai scăzute decît temperatura camerei.
S-a constatat că în zeoliţii menţionaţi, numai cationii din supercuşti contribue la procesul de conductibilitate; ei migrează ca nişte ioni izolaţi, avînd o energie de activare de 8—14 kcal. Adsorbţia dipolară sub — 50°C se datoreşte unei relaxări a moleculelor de apă. Între —50 şi 0°C are loc altă relaxare, datorită cationilor interstiţiali.

Jansen, F. J. şi Schoonheydt, R. A., Ind. Chim. Belge, **37**, nr. 5, mai 1973, p. 526—530.

Cercetări cu privire la dependenţa de temperatură a solubilităţii gazelor în apă. Pînă în prezent, sînt cunoscute relativ puţine măsurători de solubilitate a unor gaze în apă, care se extind pe un domeniu mai larg de temperatură, cuprinzînd concomitent şi minimele de solubilitate.
În lucrare, sînt cercetate influenţa presiunii gazului, a temperaturii şi a concentraţiei în electrolit asupra solubilităţii în apă, a următoarelor gaze: O_2, CO_2, CO, H_2, Ar şi N_2O indicîndu-se, totodată, rezultatele cercetărilor din anul 1972. S-a stabilit o relaţie care să ilustreze dependenţa de temperatură a solubilităţii în apă a gazului şi s-a arătat corelaţia între minimul de solubilitate al gazului ivit la creşterea temperaturii cu temperatura critică a gazului respectiv. Creşterea presiunii, precum şi mărirea concentraţiei de electrolit, deplasează temperatura minimului de solubilitate spre valori mai mici.
Lucrarea are 32 de referinţe bibliografice.

Schröder, W., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 9, 10, mai 1973, p. 603—608

Calcularea echilibrelor chimice la presiuni ridicate. Întrucît echilibrele chimice şi echilibrele de faze nu se deosebesc între ele fundamental, din punct de vedere termodinamic, s-a încercat să se cerceteze tratarea echilibrelor chimice la presiuni ridicate cu relaţia de stare Redlich-Kwong, ţinînd seama de rezultatele bune care au fost obţinute cu ajutorul acestei relaţii la interpretarea matematică a echilibrelor de faze. Volumele parţiale molare ale diferitelor componente au fost determinate cu relaţia Redlich-Wwong. Pe baza bilanţului de mase dat de ecuaţia reacţiei, a fost apoi rezolvată ecuaţia pentru echilibrul chimic. Ca exemple ilustrative, au fost calculate: echilibrul sintezei amoniacului, echilibrul sintezei metanolului şi echilibrul izomerizării hexanului. Datele calculate sînt în concordanţă cu cele stabilite experimental.
Se subliniază avantajul că relaţia Redlich-Kwong are numai două constante şi, ca atare, pentru rezolvarea ei, sînt necesare numai relativ puţine date experimentale.

Peter, S. şi Wenzel, H., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 9, 10, mai 1973, p. 573—576.

Soluţii apoase ale doi sau mai multor electroliţi tari. Presiuni de vapori şi solubilităţi. Se cunosc metode pentru stabilirea coeficienţilor de activitate ai unor electroliţi tari în soluţii apoase, la diferite temperaturi şi tării ionice, precum şi a presiunii de vapori a apei peste soluţii care conţin dizolvat numai un singur electrolit.
În lucrare, se extind aceste proceduri la calcularea presiunilor de vapori peste soluţii apoase care conţin doi sau mai mulţi electroliţi. Se ilustrează aplicarea metodei de calcul cu ajutorul relaţiilor stabilite la estimarea solubilităţii unor electroliţi ale căror cristale sînt hidratate.

Meissner, H. P. şi Kusik, C. L., Ind. Eng. Chem. Process Des Develop., **12**, nr. 2, apr. 1973, p. 205—208.

Mecanismul procesului de clorurare a aurului. Mecanismul procesului de clorurare a aurului are un caracter diferit în funcţie de temperatură. Astfel, în cazul efectuării clorurării la temperaturi joase (pînă la circa 400°C), la început, are loc adsorbţia clorului pe suprafaţa aurului. Apoi, începutul clorurării este însoţit de un efect exotermic intens. În cazul clorurării la temperaturi ridicate (708—1000°C), suprafaţa metalului nu se acoperă cu o peliculă, deoarece clorurile formate sublimează. Procesul de clorurare are loc datorită chimiosorbţiei moleculelor de clor, urmată de scindarea acestora în atomi şi reacţia cu aurul.

Zîrianov, M. N., Hlebnikova, G. A. şi Krenev, V. A., J. Neorg. Him., **18**, nr. 4, apr. 1973, p. 918—920.

Studiul reacţiei ozonului cu soluţiile de apă oxigenată prin metodă radiochimică. S-a stabilit că, în urma reacţiei ozonului cu apă oxigenată, la $pH = 10$, are loc transformarea ozonului în apă oxigenată. Dacă în sistemul cercetat se introduce o soluţie de fosfit, acesta se oxidează pînă la fosfat, cu oxigenul care provine atît din apă oxigenată, cît şi din ozon. Studiul mecanismului de reacţie dintre ozon şi apă oxigenată, efectuat prin metode radiochimice, a demonstrat că reacţia dintre O_3 şi H_2O_2 are loc în mai multe etape succesive, cu formarea intermediară de radicali hidroxilici şi perhidroxilici.

Franciuc, T. M. şi Lunenko-Burmankina, V. A. Ucr., Him. J., **39**, nr. 5, mai 1973, p. 447—450.

Influenţa catalizatorilor pe bază de oxid de aluminiu şi silicaţi de aluminiu asupra disproporţionării toluenului. S-a studiat reacţia de disproporţionare a toluenului pe catalizatori de silicat de aluminiu amorf, γ-Al_2O_3 şi zeoliţi NaY şi NaHY, cu diferite substanţe drept cocatalizatori (H_2O, HCl, HBr, CCl_4, O_2).
Se prezintă proprietăţile fizico-chimice ale catalizatorilor, precum şi influenţa naturii catalizatorului şi a gazului purtător (N_2, He, CO_2, H_2, CH_4) asupra transformării toluenului în sistem continuu.
S-a stabilit că introducerea cocatalizatorilor, avînd proprietăţi de donori de protoni, duce la scăderea gradului de transformare a benzenului în xileni. A fost confirmată ipoteza existenţei a două tipuri de mecanisme polimoleculare de disproporţionare a toluenului cu participarea centrilor acizi protici şi aprotici.

Berenţveig, V. V., Rudenko, A. P. şi Soloduhova, N. I., Neftehimia, **13**, nr. 2, mart.-apr. 1973, p. 185—190.

Folosirea diferenţiată a suprafeţei oxidului de aluminiu la obţinerea catalizatorilor complecşi şi micşti. 4. Catalizatorii Ni/Al_2O_3; metoda de obţinere şi activitatea în reacţia de hidrogenare a CO_2 la CH_4. Folosind metoda adsorbţiei carbonilului de nichel pe oxid de aluminiu, urmată de descompunere, se pot obţine catalizatori de Ni/Al_2O_3 a căror activitate (raportată la 1 g de catalizator) în reacţia de hidrogenare a CO_2 depăşesc pe cei obţinuţi prin metodele uzuale. Adsorbţia repetată cu blocare permite creşterea însemnată a activităţii. Cercetarea dependenţei activităţii catalitice de conţinutul în nichel a dus la stabilirea existenţei unui prag inferior de concentraţie, a cărei valoare absolută este condiţionată de modul de obţinere a catalizatorului şi de proprietăţile oxidului de aluminiu iniţial. Se emite ipoteza că acest fenomen este condiţionat de tăria diferită a legăturii chimiosorbite cu suprafaţa şi de diferenţele de dimensiune a cristalelor de nichel. Pentru catalizatorii studiaţi, activitatea specifică a nichelului, în domeniul de concentraţie al nichelului superior pragului critic este, practic, constantă, iar energia de activare se modifică simţitor în domeniul de concentraţii foarte mici şi relativ mari. O influenţă însemnată asupra activităţii catalitice prezintă neomogenitatea suprafeţei Al_2O_3 iniţial.

Dergacev, A. A., Silakova, A. A. şi Vasserberg, V. E., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 4, apr. 1973, p. 755—761.

Studierea catalizatorilor de Ni—W în reacţia de hidrogenare. Catalizatorii de Ni—W în reacţiile de hidrogenare în fază lichidă sînt relativ puţin studiaţi. Se prezintă rezultatele studierii cineticii hidrogenării nitrobenzenului şi benzaldehidei în dizolvanţi, precum şi influenţa diferiţilor factori asupra activităţii catalizatorilor scheletici de Ni—W.

S-a stabilit influenţa compoziţiei catalizatorului (concentraţia W 0,5—1,8% grav.), în cazul hidrogenării la 20°C în etanol şi a condiţiilor de obţinere a catalizatorului (concentraţia NaOH 5—30%) asupra activităţii catalizatorului de Ni—W. De asemenea s-a studiat dependenţa vitezei de reacţie de concentraţia nitrobenzenului şi benzaldehidei, folosind catalizator cu 5% W (concentraţie optimă) în diferiţi dizolvanţi (etanol, izopropanol, butanol, metanol), precum şi de presiunea hidrogenului (10—120 kg/cm^2). Sînt date valorile calculate ale energiei aparente de activare.

Sveţ, I. S., Sokolskii, D. V., Popov, N. I. şi Bijanov, F. B., J. Prikl. Him., **46**, nr. 4, apr. 1973, p. 804—807.

Influenţa metodelor de preparare chimică şi a compoziţiei fazice asupra conţinutului de crom bivalent în catalizatorii pe bază de oxizi de crom. S-a cercetat catalizatorii pe bază de oxid de aluminiu—oxid de crom, obţinuţi prin amestecarea acidului cromic sau a cromatului de aluminiu cu hidroxid de aluminiu tehnic şi γ-Al_2O_3 şi, de asemenea, catalizatorii obţinuţi prin uscarea prin pulverizare a pseudogelurilor, preparate prin peptizarea hidroxidului de aluminiu cu soluţii de acid cromic şi azotat de crom. Conţinutul de crom bivalent în catalizatori depinde de conţinutul total de crom, de structura fazică a $Al(OH)_3$ şi de natura chimică a compusului care conţine crom. La concentraţii totale de 6—7% crom în catalizatori, conţinutul de Cr^{2+} prezintă un maximum.

Sloveţkaia, K. I., Aleşin, E. G. şi Rubinstein, A. M., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 4, apr. 1973, p. 749—755.

Studiul reducerii cu hidrogen a oxidului de nichel. Amorsare cu *n*-hexan şi ciclohexan. Se ştie că reducerea oxidului de nichel cu hidrogen duce la izoterme de aspect sigmoidal. La cataliza acestei reacţii, germinarea artificială modifică numărul punctelor de atac, dar părea că nu exercita o influenţă simţitoare asupra vitezei de creştere a germenilor metalici.

S-a constatat, însă, că tratamentul de germinare artificială modifică nu numai numărul de germeni, ci şi viteza creşterii lor ulterioare la reducere cu hidrogen. Pentru amorsarea prealabilă a reducerii, autorii au folosit *n*-hexan şi ciclohexan. Rezultatele obţinute au fost interpretate pe baza ipotezei unei activări a hidrogenului molecular de către sistemul nichel fin divizat — carbon format în timpul atacului de către hidrocarbură şi care este în contact intim cu oxidul de nichel.

Tournayan, L., Frety, R., Charcosset, H. şi Trambouze, Y., Ind. Chim. Belge, **38**, nr. 5, mai 1973, p. 496—500.

Transfer de căldură în sisteme gaz-lichid agitate mecanic. Deşi au fost efectuate măsurători de transfer de căldură, în cazul unor sisteme gaz-lichid, agitate mecanic, pînă în prezent, nu există încă date cantitative cu privire la această problemă.

În lucrare, s-a urmărit obţinerea şi corelarea datelor care descriu viteza transferului de căldură la amestecuri gaz-lichid, în vase cu agitare. S-a lucrat în vase de agitare cilindrice, folosind drept mediu de transfer fluide mono- şi bifazic, fluidele bifazice fiind aer-apă şi două tipuri de aer-ulei.

Viteza de transfer de căldură a fost determinată cu ajutorul unei turbine cu discuri cu palete.

S-a constatat că viteza de transfer de căldură de la abur condensat la amestecul gaz-lichid creşte o dată cu viteza gazului. Influenţa vitezei gazului este mai pronunţată la viteze mai mici ale rotorului. Coeficienţii de transfer de căldură la bobină sînt mai mari decît la manta, în cazul sistemului aer-apă, şi mai mici, în cazul sistemelor aer-ulei. În general, coeficientul de transfer de căldură este mai mare la sisteme bifazice gaz-lichid decît la sisteme monofazice.

Pe baza a 280 de măsurători, au fost stabilite ecuaţii, care prezic datele experimentale cu devieri standard de 10,1, respectiv 9,8% pentru manta şi rotor.

Lucrarea are 30 de referinţe bibliografice.

Rao, K. B. şi Murti, P. S., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **12**, nr. 2, apr. 1973, p. 190—197.

Distilarea moleculară şi aplicaţiile acesteia în industria chimică. Se descrie mecanismul procesului de distilare moleculară şi se indică o metodă de calcul, în care sînt luate în consideraţie influenţa temperaturii de evaporare şi a presiunii gazului inert asupra vitezei reale de distilare. Din compararea datelor privind viteza reală de evaporare, în condiţii de vid înaintat, obţinute experimental, cu valorile teoretice calculate din relaţia propusă, a rezultat o bună concordanţă între acestea. Se prezintă principiile de funcţionare ale instalaţiilor uzuale de distilare şi rectificare moleculară şi aplicaţiile procedeelor prezentate în diferite domenii ale industriei chimice.

Kawala, Z., Przem. Chem., **52**, nr. 4, apr. 1973, p. 271—276.

CHIMIE ANORGANICĂ

Structura fazică a produselor obţinute prin sinterizarea materiilor prime nebauxitice în prezenţa unui reducător. S-a determinat structura fazică a sinterelor obţinute prin sinterizarea şlamurilor roşii din procesul Bayer, în condiţii oxidante obişnuite şi în prezenţă de reducător. În condiţii de sinterizare reducătoare, are loc o caustificare termică a sodei, în urma formării silicatului de calciu şi sodiu, cu formula $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$. În cazul sinterizării oxidante, silicatul de calciu şi sodiu reacţionează cu Fe_2O_3, cu formare de ferit de sodiu.

Rozentreter, R. G., Iacovlev, L. K. şi Berseneva, N. S., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 4, mart. 1973, p. 131—137.

Formarea hidroaluminaţilor de calciu hexagonali. S-a cercetat formarea hidroaluminaţilor de calciu în decursul procesului de obţinere a aluminei prin sinterizarea materiilor prime nebauxitice cu calcar în absenţa sodei sau cu cantităţi mici de sodă. S-a stabilit că în soluţiile de la leşiere, în urma reacţiei dintre hidroxidul de calciu şi aluminatul de sodiu, se formează amestecuri de hidroaluminaţi de calciu, de compoziţii şi cu structuri variabile. La temperatura de 10°C, amestecul este format numai din hidroaluminaţi de calciu hexagonali, cu formulele: $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13—14H_2O$ şi $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$. La temperaturi mai ridicate se formează $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ cubic.

Koţupalo, N. P., Berger, A. S. şi Puşreakova, V. A., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 4, mart. 1973, p. 125—131.

Cercetarea condiţiilor de formare a soluţiei solide de ZrO_2 în MgO. În prezent, au un deosebit interes practic materialele ceramice refractare pe baza sistemului ZrO_2—MgO. Cercetările au arătat că în cadrul acestui sistem are loc formarea unei soluţii solide de ZrO_2 în MgO. La temperaturi mai mari de 2000°C, concentraţia maximă a ZrO_2 în MgO este de 5—6% grav. La temperaturile uzuale de sinterizare a materialelor ceramice din sistemul cercetat (1650—1700°C), concentraţia de ZrO_2 în soluţia solidă nu trece de 3% grav. Temperatura inferioară de stabilitate a soluţiei solide este de circa 1200°C. Pe baza cercetărilor s-a stabilit regimul optim de sinterizare.

Ignativa, T. S., Uzberg, L. V., Perepeliţîn, V. A. şi Ganer, G. V., Neorg. Materiali, **9**, nr. 5, mai 1973, p. 805—808.

Cristalele de cuarţ şi culorile lor. Culorile diferite ale cristalelor de cuarţ se datoresc prezenţei de atomi străini, a căror concentraţie depăşeşte rareori 0,1%. Atomii străini ocupă locuri ale siliciului în reţea sau locuri intercalate între reţele în canalele 1.1.c ale structurii de cuarţ; mai rar se pot observa separări ultrafine de faze diferite. În afară de coloraţia proprie datorită ionilor de metale de tranziţie (Al, Fe, Ti, Co), se mai găsesc centrii de culoare, apăruţi prin acţiunea radiaţiilor ionizante. În cursul fenomenelor de creştere controlată, pot apărea în cristale distribuţii regulate de atomi străini şi culoare. Cuarţurile sintetice pot reproduce majoritatea culorilor cuarţurilor naturale, precum şi culori care nu apar în natură.

Lehmann, G. şi Bambauer, H. U. Angew. Chem., **85**, nr. 7, apr. 1973, p. 281—289.

Extracţia scandiului şi a elementelor care îl însoţesc din soluţii cloroacide cu tributilfosfat. Extracţia metalelor din soluţii de acid percloric cu tributilfosfat s-a studiat comparativ mai puţin decît în cazul folosirii altor acizi minerali. În literatură, lipsesc date sistematice privind

extracția unor cantități mari de perclorat de scandiu și de elemente care îl însoțesc.
În lucrare, se studiază extracția scandiului și a impurităților care-l însoțesc cel mai frecvent (Y, Zr, La Yb) din soluții de acid percloric. Rezultatele obținute la extracția cu tributilfosfat 100% a acidului percloric, în prezența și în absența scandiului, au arătat că percloratul de scandiu înlocuiește acidul percloric din faza organică, aceasta ducînd la scăderea concentrației de $HClO_4$ în această fază.
Sînt prezentate rezultatele obținute la extracția celorlalte elemente din soluții de $HClO_4$ cu tributilfosfat 100%, precum și la extracția simultană a scandiului și lantanului.

Berejko, P. G., Granat, D. A., Korovin, S. S. și Reznik, A. M., J. Prikl. Him., **46**, nr. 4, apr. 1973, p. 757–760.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Calculul presiunii optime în etapa de conversie în două trepte a gazului metan în procesul de producție a amoniacului. Se propune o nouă metodă de calcul, în vederea stabilirii regimului tehnologic optim al presiunilor și al excesului de abur în etapa de conversie a gazului metan. Calculul se bazează pe determinarea corelației dintre eficiența procesului de producție a amoniacului, în funcție de presiunea utilizată și de raportul abur – gaz metan în amestecul inițial. Se dau ecuațiile care permit determinarea eficienței economice a procesului, în funcție de parametrii procesului de producție.

Atroșcenko, V. I. și Zviaghințev, G. L., Izv. Visșih Ucebn. Zavadenii Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 3, 1973, p. 424–427.

Afirmarea proiectului unui convertizor pentru amoniac. Un nou proiect de convertizor pentru sinteza amoniacului s-a afirmat după trei ani de funcționare în industrie.
Avantajele acestui proiect includ simplificări mecanice, procedeuri fixe și simple de alimentare și descărcare, producție maximă de abur la presiune înaltă, caracteristici de lucru fixe și stabile, economicitate etc. Convertizorul adiabatic este în două trepte, fiind primul care realizează avantajele menționate.
Se prezintă descrierea instalației și modul de funcționare.

Glover, W. și Yoars, J., Hydrocarbon Processing, **52**, nr. 4, apr. 1973, p. 165–166.

Purificarea soluțiilor rezultate în producția apei oxigenate prin procedeul electrochimic. În producția electrolitică a apei oxigenate rezultă, în etapa de electroliză, soluții de persulfat de amoniu din care, prin distilare și electroliză, se obțin apă oxigenată și soluții de recirculare. Soluțiile de recirculare conțin pînă la 280 g/l acid sulfuric, pînă la 240 g/l sulfat de amoniu, circa 10 g/l persulfat de amoniu și o serie de impurități (ioni de Fe, Cu, Ag, Zn, Pb, Sn, As, Sb, Bi și Mn). A fost pusă la punct o metodă electrochimică de purificare a soluțiilor reziduale, folosind un catod de mercur. În condițiile de lucru stabilite, are loc descompunerea totală a persulfaților și separarea cantitativă a ionilor de Fe, Cu, Pb și Sb.

Tomassi, W., Darlewski, W., Pietrzyk, S. și Brylka, J., Przem. Chem., **52**, nr. 4, apr. 1973, p. 291–293.

Pietre prețioase sintetice. Se descriu procedeele de obținere a pietrelor prețioase sintetice, cu proprietăți fizice și aspect, practic, identic cu cel al substanțelor naturale, dar mai ușor și mult mai ieftin de obținut. Procedeele uzuale sînt: procedeul Verneuil, cel mai vechi și încă aplicat la obținerea a circa 200 t/an corund și spinel; procedeul Czochralski, utilizat inițial pentru fibre metalice și aplicat acum la obținerea cristalelor (de diametru pînă la 50 mm și lungime pînă la 1 m) din topitură; procedeul cu fondant (borați, molibdați, fluoruri etc.) și procedeul hidrotermic, lucrînd între 300 și 600°C, în domeniul supracritic. Se arată, rezultatele la obținerea diamantelor — acoperind 40% din nevoile industriale —, corundului — safire și rubine cu utilizări în lasere —, spinelului — în general utilizat în bijuterii —, beriliului (smaragde sintetice), cuarțului — cu largi utilizări ca material piezoelectric (30% din necesarul mondial), precum și a pietrelor prețioase sintetice ornamentale: rutil — înlocuitor de diamant —, titanat de stronțiu (fabulit), oxid de ytriu și aluminiu și niobatul de litiu.

Liebertz, J., Angew. Chem., **85**, nr. 8, apr. 1973, p. 327–333.

Influența compușilor aluminiului și fluorului asupra procesului de cristalizare a ghipsului în procedeul bihidrat de obținere a acidului fosforic. S-a cercetat corelația dintre conținutul de compuși pe bază de aluminiu și fluor prezenți în faza lichidă a pulpei obținute în procesul de extracție acidă a fosforitelor de Maroc și de Senegal, pe de o parte, și între forma și dimensiunile cristalelor de fosfoghips, pe de altă parte. S-a stabilit că prezența ionilor complecși AlF_6^{3-} are o influență pozitivă asupra procesului de cristalizare a fosfoghipsului.

Glabisz, U. și Gabryel, H., Przem. Chem., **52**, nr. 4, apr. 1973, p. 293–296.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Cercetarea reacției dintre vaporii de telur și o placă de cupru. S-au cercetat trei metode diferite de obținere a contactului Cu—Cu_2Te, pe baza reacției dintre Te aflat în stare de vapori, în vid (10^{-5} Torr) și o placă de cupru. S-au stabilit condițiile tehnologice optime de conducere a procesului, care asigură obținerea unor pelicule de $Cu_{2-x}Te$ omogene din punct de vedere chimic și cu o bună rezistență mecanică. În urma interpretării matematice a rezultatelor s-a stabilit că asupra modului de depunere a peliculei de Cu_2Te prezintă o influență decisivă, cantitatea de Te din spațiul de reacție și vidul realizat.

Iurlova, G. A., Kasatkina, T. M. și Țallagov, S. G., Neorg. Materiali, **9**, nr. 5, mai 1973, p. 764–767.

CHIMIE ORGANICĂ

Obținerea 2-etiltiofenului pe catalizator de oxid de aluminiu și molibden. Metodele actuale de obținere a derivaților alchilici ai tiofenului din olefine și, în special din diolefine, sînt neeconomice, fiind însoțite de reacții secundare de condensare. Ca atare, prezintă interes obținerea alchiltiofenilor în condiții blînde, cînd reacțiile secundare nu influențează, practic, procesul.
Se descrie obținerea în condiții de laborator a 2-etiltiofenului din hidrogen sulfurat și *n*-hexan, cu stabilirea influenței temperaturii, vitezei de alimentare a *n*-hexanului și a raportului H_2S: C_6H_{14} asupra randamentului 2-etiltiofenului. S-a stabilit ca optimă temperatura de 400—450°C, presiunea 1—1,5 ata, viteză de adăugare a hidrocarburii 2 kg/kg.h, la un raport molar H_2S: C_6H_{14} de 3:1.
Rezultatele obținute, privind reacția de sulfonare a hidrocarburilor parafinice normale, în condiții relativ blînde, folosind un catalizator industrial de oxid de aluminiu și molibden, pot fi utile la studierea în continuare a proceselor de obținere a alchiltiofenilor din hidrocarburi.

Feizhanov, F. A. și Zolotuhiba, O. M., Neftehimia, **13**, nr. 2, mart.–apr. 1973, p. 277–279.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Recuperarea aromaticelor cu NFM. Derivații morfolinei, și în special N-formilmorfolina (NFM), sînt foarte adecvați pentru extracția cu solvent în vederea recuperării aromaticelor. În procesul de distilare extractivă Koppers, N-formilmorfolina se folosește fără un alt component de amestecare, întrucît structura chimică a acestui compus are speciile polare necesare pentru distilarea extractivă. Sînt indicate avantajele pe care le prezintă NFM, în comparație cu alți agenți de extracție, în ceea ce privește acțiunea de extracție.
Superioritatea lui față de alți agenți de extracție se reflectă prin reducerea mărimii instalațiilor.
În afară de faptul că NFM este economic ca agent pentru distilarea extractivă în vederea recuperării directe a aromaticelor pure, el poate fi folosit și pentru o purificare preliminară a unor materii care conțin un procent ridicat de nearomatice — ca, de exemplu, fracțiunile aromatice din benzen brut hidrorafinat sau gazolinele de piroliză sau de reformare — după care urmează o distilare extractivă pentru recuperarea simultană a unor aromatice pure.

Stein, M., Hydrocarbon Processing, **52**, nr. 4, apr. 1973, p. 39–41.

Optimizarea procesului de sinteză a trialchilaminelor din alcooli alifatici primari şi amoniac. Cu ajutorul metodelor statistice de planificare a experimentelor-limită, s-a făcut optimizarea procesului de sinteză a aminelor terţiare din alcooli alifatici primari şi amoniac, în prezenţă de catalizatori de fier şi în atmosferă de hidrogen. Condiţiile optime pentru sinteza alchilaminelor terţiare sînt: presiune 50 ata, temperatură 295°C, viteza de alimentare a alcoolului 12,3 mol/l.h, viteza lineară a amestecului gazos 0,03 cm/s, conţinutul de amoniac din gaz 23%.
În aceste condiţii, gradul de transformare a alcoolului la amină, la o singură trecere, atinge 60—70%, iar conţinutul de amine terţiare — 60—70% mol.
Conversia finală a alcoolului la amine terţiare poate fi substanţial mărită prin recircularea alcoolului nereacţionat şi a aminelor primare şi secundare.

Kliger, G. A., Başkirov, A. N., Polak, L. S., Lesik, O. A. Cervocikin, E. N. şi Marcevskaia, E. V., Neftehimiia, **13**, nr. 2, mart.—apr. 1973, p. 265—271.

Condensarea aldolică a formaldehidei cu acetaldehida şi electrosinteza pentaeritritei. Ţinînd cont de uşurinţa cu care compuşii carbonilici alifatici iau parte la reacţii electrochimice, s-au efectuat cercetări privind electrosinteza pentaeritritei prin reducere electrochimică a pentaeritrozei şi prin efectuarea condensării formaldehidei cu acetaldehida prin electrodializă.
Se descrie influenţa diferiţilor factori (raport molar CH_2O: CH_3CHO: NaOH, natura electrodului, intensitatea curentului, temperatură) în procesul de electroliză asupra conţinutului în pentaeritrită.
Se prezintă: modificarea aciditătii soluţiei şi concentraţiei formaldehidei la electroliza soluţiei alcaline a acesteia, curbele cinetice ale pentaeritritei şi catalizatorului la trecerea curentului prin soluţiile alcaline de formaldehidă şi acetaldehidă, precum şi compararea caracteristicilor pentaeritritei obţinute prin această metodă şi prin metoda obişnuită.

Epimahov, V. N., Dobkin, A. G. şi Volkova, L. V., J. Prikl. Him. **46**, nr. 4, apr. 1973, p. 874—878.

COROZIUNE

Coroziunea tablei cositorite în medii ce conţin azotaţi, rolul azotitului. Coroziunea tablelor cositorite în medii slab acide este mult accelerată în prezenţă de azotaţi.
În lucrare, s-a căutat să se explice mecanismul acestei acţiuni. Se consideră că la coroziunea tablei cositorite, în medii acide, care conţin azotaţi, un rol important îl are azotitul. Astfel, în absenţa iniţială a azotitului, coroziunea începe lent; pe măsură, însă, ce se formează azotit, ea este accelerată. În schimb, dacă de la început în mediu există şi azotit, coroziunea decurge normal.
Aceste observaţii sînt în concordanţă cu mecanismul reducerii azotaţilor propus de unii autori.
Pe baza rezultatelor obţinute, sînt discutate critic diferitele păreri referitoare la această problemă.
Lucrarea are 74 de referinţe bibliografice.

Britz, D. şi Luft, H., Werkstoffe Korrosion, **24**, nr. 4, apr. 1973, p. 296—301.

Coroziunea nichelului în topituri de fosfat de sodiu şi fosfat de potasiu. S-au efectuat cercetări asupra mecanismului şi cineticii procesului de coroziune a nichelului în topituri de fosfat de sodiu şi fosfat de potasiu şi s-au determinat: viscozitatea electrolitului de atac şi solubilitatea în topitură a suboxidului de nichel, care reprezintă unul din produsele de coroziune a metalului. S-a stabilit că viteza de coroziune a nichelului în metafosfaţii de sodiu şi potasiu topiţi scade, pe măsură ce în topitură se adaugă piro- şi ortofosfaţi. Un fenomen invers are loc în topiturile pe bază de fosfat de litiu. Potenţialul staţionar al nichelului în seria $NaPO_3$—$Na_4P_2O_7$ (10% mol.), KPO_3—$K_4P_2O_7$ (10% mol.) se deplasează în sensul unor valori electronegative de la stînga la dreapta, iar viteza de coroziune a nichelului scade în acelaşi sens.

Kocerghin, V. P., Vinearskaia, I. N. şi Smidt, R. N., Izv. Visşih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. tehnol., **16**, nr. 3, 1973, p. 391—394.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Cercetări în domeniul granulării în lichide inerte a topiturilor de îngrăşăminte complexe. În vederea elaborării unei scheme tehnologice optime de obţinere a îngrăşămintelor complexe granulate, s-a cercetat procedeul de granulare a îngrăşămintelor topite într-un lichid inert, format dintr-un amestec de ulei mineral şi de adaos hidrofobizant (parafină). Folosind în experimentări nitroamofosul, s-a stabilit corelaţia dintre temperatura mediului lichid de răcire şi dimensiunile granulelor obţinute. S-a stabilit regimul optim de lucru: temperatura de centrifugare 65°C; raport parafină: ulei = 1:8; dimensiunile granulelor rezultate —3,0 mm. A fost dedusă ecuaţia matematică pentru calculul productivităţii utilajului principal — centrifuga.

Artemenko, E. V., Okrugova, E. A., Sidorov, N. A. şi Cehovskih, A. I., Izv. Visşih Ucebn. Zavadenii, Him. i him. Tehnol. **16**, nr. 3, 1973, p. 419—423.

ANTIDĂUNĂTORI

Sinteza şi unele proprietăţi ale derivaţilor acrilici şi metacrilici ai clorofosului şi analogilor acestuia. În scopul relevării influenţei structurii asupra activităţii fiziologice la derivaţii acrilici ai clorofosului, au fost sintetizaţi compuşi acrilici, metacrilici şi α-fluoracrilici pe bază de clorofos şi analogii acestuia, în special analogi butilici şi fenilici, cu randamente cuprinse între 30 şi 88%.
Substanţele s-au sintetizat prin reacţia clorofosului şi analogilor acestuia cu clorurile acide ale acizilor acrilici corespunzători, în prezenţă de Na_2CO_3 ca acceptor de HCl. Înlocuirea grupării acetil din molecula cloracetofosului cu radical acroil sau metacroil duce la mărirea toxicităţii produsului şi la îmbunătăţirea proprietăţilor fungicide, avînd loc o creştere a indicelui de selectivitate, iar introducerea atomului de clor în gruparea alcoxilică la atomul de fosfor duce la creşterea toxicităţii.

Muslinkin, A. A., Neklesova, I. D., Kudrina, M. A. Egorova, N. V., Iraidova, I. S., Loghinov, V. B., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 4, apr. 1973, p. 883—886.

MEDICAMENTE

Chimia şi toxicologia unei noi substanţe antivirale: N-(1-adamantil)-2-(2-dimetilamino-etoxi)-acetamidă-HCl. De la descoperirea activităţii antivirale la 1-amino-adamantan·HCl, cercetarea derivaţilor adamantanului a înregistrat o deosebită dezvoltare, nu numai din punct de vedere medical, ci şi din punct de vedere al sintezei de medicamente. Dintre numeroşii derivaţi sintetizaţi, s-au găsit combinaţii care prezintă un spectru antiviral larg.
O combinaţie deosebit de activă s-a dovedit clorhidratul N-(1-adamantil)-2-(2-dimetilamino-etoxi)-acetamidei. Pentru sinteza acesteia, s-a introdus restul de dimetilaminoetoxi în N-cloracetil-1-adamantan, după metoda clasică de sinteză a eterilor a lui Williamson. Pentru a se evita formarea sării cuaternare ca produs secundar, s-au studiat, ca parametrii de reacţie, influenţa excesului de amino-alcool, a solventului şi a temperaturii, stabilindu-se condiţiile optime. După purificare, a rezultat un produs de puritate 99—100%, cu un randament de circa 80%.
Nici unul din parametrii urmăriţi în cercetările toxicologice efectuate pe diferite specii de animale nu indică o restricţie cu privire la aplicarea produsului.
Lucrarea are 27 de referinţe bibliografice.

Peteri, D. şi Sterner, W., Arzneim.—Forsch. (Drug Res.), **23**, nr. 4, apr. 1973, p. 577—581.

APE REZIDUALE

Încercări pentru eliminarea fosfaţilor din ape reziduale comunale. Datorită îmbogăţirii în substanţe alimentare a apelor stătătoare sau cu curgere lentă, s-a observat o creştere excesivă a plantelor de apă, în special a algelor.
S-a studiat îndepărtarea compuşilor cu fosfor din ape reziduale comunale prin tratare cu sulfat de aluminiu, drept agent de precipitare. Există diferite posibilităţi de a combina precipi-

tarea cu purificarea mecanică şi biologică. În precipitarea directă, se renunţă la purificarea biologică. La precipitarea preliminară, agentul precipitant se introduce în bazinul de clarificare preliminară. La precipitarea simultană, bazinul cu nămolul biologic se foloseşte şi pentru precipitare. La precipitarea finală, agentul precipitant se introduce după a doua clarificare. În toate cazurile, s-a reuşit îndepărtarea fosfaţilor în proporţie de 98—99%, indiferent de forma în care se găseşte fosforul: ortofosfaţi sau fosfaţi condensaţi (piro- şi tripolifosfaţi).

Sînt discutate costurile purificarii, prin precipitare a apelor reziduale.

Fischer, E., Merkenich, K. şi Kandler, J., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **99**, nr. 9, apr. 1973, p. 211—217.

CHIMIE ANALITICĂ

Fotometria cantitativă directă pe cromatograme pe strat subţire. Metodele vizuale subiective nu mai pot fi aplicate cu eficienţă în cromatografia pe strat subţire, devenită metodă importantă de microseparare în toate domeniile chimiei. Ele sînt pe cale de înlocuire cu metode de măsurare cantitativă „in situ". Sînt descrise şi exemplificate măsurarea de absorbţie în lumină reflectată difuz (remisie), măsurarea prin absorbţie în lumină transmisă, determinarea absorbţiei prin măsurători simultane de remisie şi transmisie, măsurători indirecte de absorbţie prin micşorarea fluorescenţei în lumină remisă şi transmisă, măsurători prin fluorescenţă.

Comparaţia metodelor s-a făcut pe roşu Sudan şi rodamină B, iar exemplificările pe cofeină-fenacetină-salicilamidă şi alfatoxine.

Se dau detalii despre aparatura folosită.

Hezel, U., Angew. Chem., **85**, nr. 8, apr. 1973, p. 334—342.

Determinarea fotometrică a paladiului cu ajutorul violetului cristalin. S-a stabilit că în sistemul paladiu — sulfocianură-violet cristalin (Vl. Cr.), la valori *p*H de 1—1,3, are loc formarea unui complex insolubil, colorat intens, de compoziţia (Vl. Cr)$_2$Pd (SCN)$_4$, care poate fi utilizat pentru determinarea fotocolorimetrică a paladiului. Eroarea determinării este de maximum $\pm 10\%$. Determinarea este deranjată de prezenţa în soluţie a ionilor de Pt, Ru, Os, Rh, Zn, Hg, Ag, Au şi Fe.

Pilipenko, A. T., Olhovici, P. F. şi Bondarenko, V. I. Ucr. Him. J., **39**, nr. 5, mai 1973, p. 480—482.

Determinarea spectraldensitometrică a unor substanţe active în preparate farmaceutice lipofile. Pentru determinarea substanţelor active în preparate farmaceutice lipofile, s-a pus la punct un procedeu spectraldensitometric, caracterizat prin specificitate şi durată de lucru mai mică, în comparaţie cu alte procedee. Efectuarea practică a procedeului este ilustrată prin determinarea substanţei active în cazul unui medicament uleios şi al unei creme. Datele statistice demonstrează exactitatea şi reproductibilitatea măsurătorilor.

Deringer, G. şi Scholz, H., Pharm. Ind., **35**, nr. 4, apr. 1973, p. 213—215.

Titrarea amperometrică şi potenţiometrică a galiului cu 8-mercaptochinolină (tioxină). În condiţiile titrării amperometrice şi potenţiometrice, galiul reacţionează cu tioxina, formînd, în funcţie de natura fondului, compuşi de tipul Ga (CH$_3$COO) (C$_9$H$_6$NS)$_2$ şi Ga (OH)$_2$ (CH$_2$NS). Curbele de titrare amperometrică, folosind drept fond o soluţie tampon de acetat cu *p*H = 3,7, prezintă o formă atipică. S-au determinat amperometric, succesiv, componentele următoarelor sisteme: Tl—Ga; Cu—Ga; Ag—Ga; Hg—Ga; Pd—Ga; Au—Ga; Ir—Pd—Ga; Tl—Cu—Ga; Hg—Cu—Ga. În comparaţie cu metoda potenţiometrică, titrarea amperometrică este mai precisă şi mai selectivă. Determinarea nu este deranjată de prezenţa ionilor Mg, Al, Ti, Ge, Zr, Pb, W, Mn, Cr.

Suprunovici, V. I., Usatenko, I. I. şi Veliciko, V. V. Ucr. Him. J., **39**, nr. 5, mai 1973, p. 488—493.

POLUARE

Lupta contra poluării atmosferei prin surse fixe de combustie. Arderea combustibililor solizi şi lichizi provoacă poluarea atmosferei cu cantităţi mari de particule solide (fum, cenuşă zburătoare etc.) şi de gaze nocive (bioxid de sulf, mono- şi bioxid de azot etc.). Ca tehnici aplicabile pentru evitarea poluării atmosferei, se reţin următoarele:

— Eliminarea particulelor solide prin precipitare electrostatică.

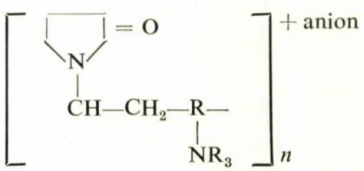
— Eliminarea sulfului din combustibil, ceea ce este posibil, dar costisitor, la combustibili lichizi, dar mai greu în cazul cărbunilor. O eliminare în procesul de combustie este, eventual, posibilă prin combustie în pat fluidizat. Se poate recurge şi la o absorbţie a bioxidului de sulf din gazele arse, după unul din procedeele cunoscute.

— Emisia de oxizi de azot poate fi diminuată prin modificarea condiţiilor de ardere, în sensul limitării temperaturii maxime şi diminuării cît mai mult a fixării azotului în flacără. Nu se cunosc, însă, tehnici de absorbţie cu ajutorul cărora aceste gaze ar putea fi eliminate.

Childon, T. H., Chim. Ind. Génie Chimique, **106**, nr. 11, mai—iun. 1973, p. 785—790.

DIVERSE

Copolimeri GAFQUAT, o nouă generaţie de răşini cationactive pentru cosmetica părului. În decursul ultimului deceniu, polimerii sintetici au înregistrat o puternică dezvoltare în cosmetica părului. O clasă de polimeri, care se caracterizează printr-o afinitate, pînă acum necunoscută, pentru păr şi piele sînt răşinile sintetice derivate de la polivinilpirolidonă (PVP), cu următoarea formulă structurală:



Ele sînt cunoscute pe piaţă sub numele de răşini GAFQUAT şi — după masele moleculare (circa 100 000 respectiv circa 1 000 000) — sînt de două tipuri.

Avînd grupe cationice şi grupe asemănătoare peptidelor, aceste răşini posedă afinitatea dorită. De asemenea, acţionează substantiv.

Copolimerii GAFQUAT sînt solubili în apă şi alcool şi compatibili cu tenside şi săpunuri. Filmele pe care le formează sînt etanşe pentru apă. Datorită conţinutului ridicat în PVP, copolimerii posedă excelente proprietăţi fiziologice. Ei sînt folosiţi atît în cosmetica părului, cît şi în cosmetica pielii.

Lauhus, G. P., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **99**, nr. 11, mai 1973, p. 307—312.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere; Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 137/7369/1972

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133 — 135, Bucureşti

Index 4 4304

NOI COLORANŢI

din Republica Federală Germania

Badische Anilin — und Sodafabrick AG a lansat pe piață un material colorant pe bază de ferocianură de cupru ca componentă de lăcuire, sub denumirea „Fanalblau CF 6380". Utilizată în tiparul adînc cu toluen, „Fanalblau CF 6380" prezintă o intensitate de culoare cu 10 % mai mare decît „Fanalblau PM 6390", dar o stabilitate la lumină cu circa 2 grade mai mică. La o dozare adecvată a liantului, cerneala, Fanalblau CF. 6380" poate prezenta interes și în flexografia în mediu apos. Aceeași firmă oferă un colorant valoros pentru articolele lavabile cu marca „Indanthrengelb L G F Colloisol". Acest colorant se caracterizează prin proprietăți excelente de rezistență și o mare capacitate de egalizare. Ca urmare a tendinței sale de a ataca fibrele sub acțiunea luminii,el nu se recomandă în cazul articolelor destinate unei expuneri îndelungate la lumină solară.

BASF a mai lansat noi pigmenți pentru tipar Ence, dintre care „Encedruckgelb 121" se caracterizează printr-o mare transparență, proprietăți bune de curgere și o rezistență foarte bună la lumină, iar „Encedruckrubin 457" prin constanța nuanței culorii la temperaturi ridicate.

Aceeași firmă oferă, cu marca „Basoflex — Pigmente", paste de pigmenți pentru fabricarea cernelurilor de flexografie. Aceste paste de dispersează cu ușurință în medii apoase. Cernelurile apoase pentru tiparul flexografic, realizate din aceste paste, se caracterizează prin bune proprietăți de curgere și stabilitate la depozitare. Sortimentul cuprinde în prezent 11 tipuri și este în curs de extindere.

Bayer A G oferă un nou colorant reactiv din seria Levafix P—A, și anume, albastrul marin "Levafixmarineblau P — R A", cu o stabilitate bună la uscare și la lumină în stare umedă.

Sortimentul de coloranți direcți a fost lărgit cu un colorant cu o nuanță limpede, bătînd în roșu „Benzonenblau 5 B S E 167 %". Acesta poate fi folosit în procedeele continue, secmicontinue și discontinue de vopsire și oferă avantajul unui viraj minim în procesele de superfinisare.

Bayer AG mai oferă cu marca „Levafixmarineblau E — RA" un colorant reactiv albastru marin pentru fibre de celuloză și celuloză regenerată, avînd o mare rezistență la lumină și o excelentă stabilitate în stare umedă. Celelalte proprietăți de rezistență se plasează la nivelul ridicat prezentat de toți coloranții din seria Levafix E — A.

Tot Bayer AG mai oferă un colorant roșu-strălucitor pentru cerneluri, cu marca: Acraminbrillantrosa FB". Acest nou produs din gama Acramin se caracterizează printr-o stabilitate excepțională la lumină; chiar în nuanțele cele mai deschise, pe lîngă o stabilitate perfectă la solvenți, el se poate folosi pentru acoperirile de PVC.

Cu marca „Acramingelb F 7 GC" se oferă un colorant galben strălucitor cu o tentă verzuie pentru tiparul pe hîrtie pigment. Acest colorant se caracterizează prin bune caracteristici de rezistență și stabilitate la solvenți și în acoperirile din PVC. Un nou colorant de mare intensitate, care, pe lîngă stabilitate la lumină are un bun efect de rezervă față de fibrele sintetice din articolele melate cu celuloză este oferit sub marca „Siriuslichtgelb 3 R — LL 200 %". Datorită comportării sale favorabile în procesele de vopsire continue și discontinue, acest colorant poate fi utilizat pentru vopsirea bumbacului, a fibrelor de celuloză regenerată și a amestecurilor acestora cu fibre sintetice. El se pretează și pentru folosirea în procedeul acid pentru semilînă.

În completarea sortimentului de coloranți Telonecht A, Bayer AG a lansat pe piață galbenul rezistent la lumină „Telonechtgelb ARL". Colorantul Telonechtgelb ARL se remarcă, ca și celelalte produse din gama Telonecht A, printr-o capacitate de structurare excelentă, o capacitate mare de întindere în medii neutre și o stabilitate foarte bună în stare umedă.

Sub denumirea „Benzollichtbraun GBSN" a apărut pe piață un colorant substantiv brun pentru celuloză natur și regenerată. Ca urmare a stabilității sale relativ bune la lumină, chiar și în cazul nuanțelor deschise, colorantul Benzollichtbraun GBSN se recomandă pentru realizarea articolelor de modă în nuanțe deschise pînă la medii.

Bayer AG mai oferă noi dispersii fine de pigmenți de mare intensitate în solvenți organici și un conținut redus de lianți. Seria „Bayderm — B — Farben" cuprinde pigmenți organici opalescenți cu strălucire foarte mare, iar seria „Bayderm — C — Farben" pigmenți anorganici cu o mare intensitate și putere de acoperire. Produsele Bayderm servesc pentru colorarea lacurilor și emulsiilor poliuretanice, uni — și bicomponente ca și a nitrolacurilor și nitroemulsiilor, în măsura în care acestea sînt diluate cu solvenți organici.

Soluții organice de coloranți strălucitori pe bază de complecși metalici 1— 2 sînt oferite industriei de pielărie prin seria „Bayderm — A Farben". Aceste produse nu conțin dimetilformamidă. Ele servesc pentru colorarea prin pulverizare a pieilor natur sau precolorate, precum și pentru colorarea și înfrumusețarea coloraților speciale și a grundurilor cu amestecuri de nitrolac sau cu amestecuri poliuretanice nereactive.

A fost dezvoltată o nouă grupă de coloranți „Telon CD". Este vorba de coloranți acizi selectați, cu o putere mare de migrare, pentru materialele poliamidice pentru lavoare.

Aceștia permit realizarea unor contraste puternice atît în vopsirea în bucată, cît și în vopsirea continuă.

Un alt colorant acid pentru fibre poliamidice, lansat pe piață, este „Telonlichtgelb NL". Sînt de relevat stabilitatea la lumină, puterea de acoperire a deosebirilor din structura firelor, afinitatea în mediu neutru și capacitatea de migrare a acestui colorant. Alături de sectorul de îmbrăcăminte și țesături decorative, „Telonlichtgelb N L", este deosebit de interesant pentru sectorul covoarelor din fibre poliamidice, unde poate fi folosit, ca independent sau în amestec, pentru realizarea unor colorații rezistente la lumină.

În afară de aceasta, Bayer AG mai oferă un colorant reactiv pentru nuanțe portocalii cu tentă galbenă, marca „Levafixorange E — 5 G A". Acest colorant se remarcă printr-o mare capacitate de colorare, de structurare, ca și printr-o bună opacitate de corodare.

Un colorant de dispersie rezistent la fiert, pentru colorarea sau imprimarea fibrelor poliesterice, este oferit de marca Resoliurot B. Colorațiile și imprimeurile realizate cu acest colorant se deosebesc printr-o mare rezistență la lumină și termofixare. Noul produs servește pentru vopsirea articolelor din fire poliesterice texturate.

Un nou colorant de dispersie pentru colorarea și imprimarea fibrelor poliesterice a apărut pe piață cu marca „Resolingelb 3 GL". Acest nou colorant din gama de coloranți rezolinici permite realizarea pe fibrele poliesterice a unor colorații galbene neutre și a unor imprimeuri cu o stabilitate mare la lumină și termofixare.

Farbwerke Hoechst AG oferă, în cadrul seriei standardizate pentru cernelurile de tipar, un galben cu denumirea „Permanentgelb H 10 G L".

Pigmentul prezintă o nuanță galben-verzuie, o mare transparență și o bună stabilitate generală. El poate fi folosit pentru fabricarea cernelurilor de tipar pentru toate procedeele tipografice și oferă mari avantaje în imprimarea ambalajelor, ca urmare a marii sale rezistențe la agenții chimici.

El mai poate servi pentru compunerea unor nuanțe verzi, pure, intense, cu o stabilitate mare.

Aceeași firmă a completat sortimentul de pigmenți cu două mărci de albastru, rezistente la lumină și agenți de curățire chimică. Este de relevat în mod deosebit rezistența la termofixare a celor doi pigmenți: Imperonblau K-RR și Imperontürkisblau K-3G.

Farbwerke Hoechst AG oferă, sub denumirea, „Optacyl", un nou sortiment de preamestecuri de pigmenți, în pulbere, pentru vopsirea fibrelor și firelor poliacrilonitrilice în filaturi.

O pastă albastru-reflex pentru fabricarea cernelurilor albastre de tipar și, în special, pentru înfrumusețarea cernelurilor negre, este oferită de Farbwerke Hoechst, sub denumirea, „Reflexblau A 6 L — G". Alături de intensitatea de colorare și efectul de înfrumusețare, noua marcă de colorant se remarcă printr-o viscozitate scăzută și o prelucrabilitate ușoară. Produsul este umplut cu un fionis pe bază de ulei de in.

Sortimentul „Coranil" de coloranți pentru industria de pielărie a firmei Farbwerke Hoechst AG a fost completat cu un colorant negru superior, cu nuanță albăstruie, cu marca „Coranildirektschwarz FB". Ca urmare a naturii sale substantive acest colorant se pretează în mod deosebit pentru colorarea superficială saturată a tuturor sortimentelor de piele.

Tot firma Hoechst a lansat un pigment roșu cu nuanță medie „Permanentrot HF 2 B" pentru industria cernelurilor de tipar. Acest colorant se remarcă printr-o mare transparență și bune caracteristici de stabilitate. El oferă avantaje deosebite în imprimarea pe tablă și ambalaje, ca urmare a marii sale rezistențe la agenții chimici.

EXPORTUL DE COLORANȚI AL REPUBLICII FEDERALE GERMANIA

În anul 1856 Perkin descoperă în Anglia moveina, iar în anul 1859 Verguin descoperă în Franța fuxina, inițiind astfel o revoluție în industria coloranților din întreaga lume. Chiar de la începuturile dezvoltării acestei ramuri, o dezvoltare deosebită a avut loc în Germania, în special după ce, în anul 1868, Graebe și Liebermann au sintetizat alizarina, iar BASF (Badische Anilin— und Sodafabrik A G, Ludwigshafen) și, apoi, Farbwerke Hoechst A G (Frankfurt) au realizat indigoul sintetic în condiții competitive față de colorantul natural.

Înainte de primul război mondial, Germania furniza 90% din necesarul mondial de coloranți sintetici. Restul de 10 % era acoperit în special de către firmele elvețiene. Primul război mondial a adus o schimbare radicală în acest domeniu. După consolidarea relațiilor internaționale, între anii 1927 și 1930, pe calea convențiilor internaționale de control, industria germană de coloranți s-a găsit din nou în faza începuturilor. Ca urmare a fuzionării în anul 1925 a firmelor BASF, Bayer, Hoechst și Casella în formarea concernului I G — Farbenindustrie, care producea pînă la circa 60% din producția mondială de coloranți. Alte 20% erau furnizate de Elveția, iar restul de 20% din exporturi aparținînd Franței, Angliei, Italiei, S.U.A., C.S.S.R., Olandei și Japoniei.

În deceniul dinaintea celui de al doilea război mondial, Germania nu mai participa decît cu circa 42 % la producția mondială de coloranți și cu circa 56 % la exporturile mondiale.

După război, R.F. Germania a reușit să-și păstreze rolul de exportator principal. În anul 1972 ea a livrat, la o valoare de 1,5 miliarde DM, o cantitate de coloranți egală cu 40 % din volumul exporturilor mondiale. Aceasta reprezintă circa 80% din valoarea producției totale, care, în același an a marcat o creștere de la 1,65 la 1,9 miliarde DM.

Producătorii principali sînt în continuare firmele BASF, Hoechst Casella și Bayer.

COMBINATUL DE INGRĂSĂMINTE CHIMICE „NĂVODARI"

PRODUCE:

PENTRU INDUSTRIE:

- *Acid sulfuric tehnic*
- *Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)*
- *Acid sulfuric reactiv*
- *Nămol selenios*
- *Cenuși de pirită cu 52% Fe*
- *Acid fosforic*
- *Acid fluosilicic*
- *Criolit*
- *Fluorură de sodiu*
- *Fluorură de aluminiu tehnică*
- *Fluorotitanat de potasiu*
- *Bioxid de siliciu coloidal*
- *Bioxid de zirconiu*
- *Utilaj chimic*

PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat concentrat granulat 42—47% P_2O_5 ★ Superfosfat simplu pulbere 18—20% P_2O_5

Superfosfat simplu granulat 18—20% P_2O_5

SUPERKALIN — FOSFOKALIN — FLUOSIL — FOSFAT FURAJER

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—CRAIOVA

CHIMIMPORT

Produits de qualité supérieure pour l'industrie de la transformation du caoutchouc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE TYPE BUTADIÈNE-STYRÈNE

Assortiments:

CAROM 1500 (SBR 1500) pour articles noirs
CAROM 1502 (SBR 1502) pour articles blancs et colorés
CAROM 1712 (SBR 1712) caoutchouc synthétique étendu à l'huile minérale

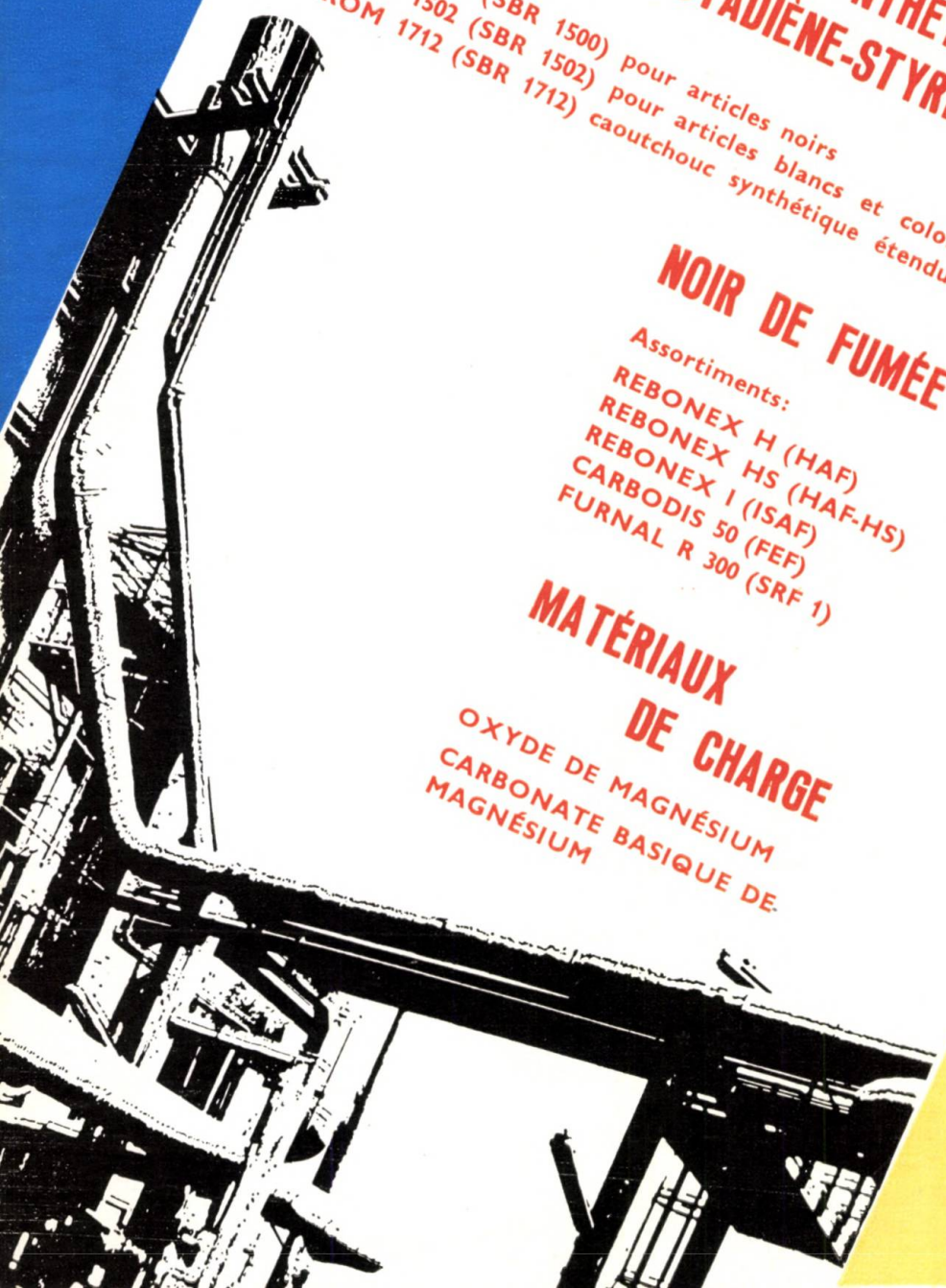
NOIR DE FUMÉE

Assortiments:

REBONEX H (HAF)
REBONEX HS (HAF-HS)
REBONEX I (ISAF)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF 1)

MATÉRIAUX DE CHARGE

OXYDE DE MAGNÉSIUM
CARBONATE BASIQUE DE MAGNÉSIUM



Exportateur:

CHIMIMPORT

10, bd. Republicii
B.P. 525
Télex: 011186 et 011185
Téléphone: 16.06.36
Télégrammes:
CHIMIMPORT — Bucarest

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

TECHMASHEXPORT

oferă

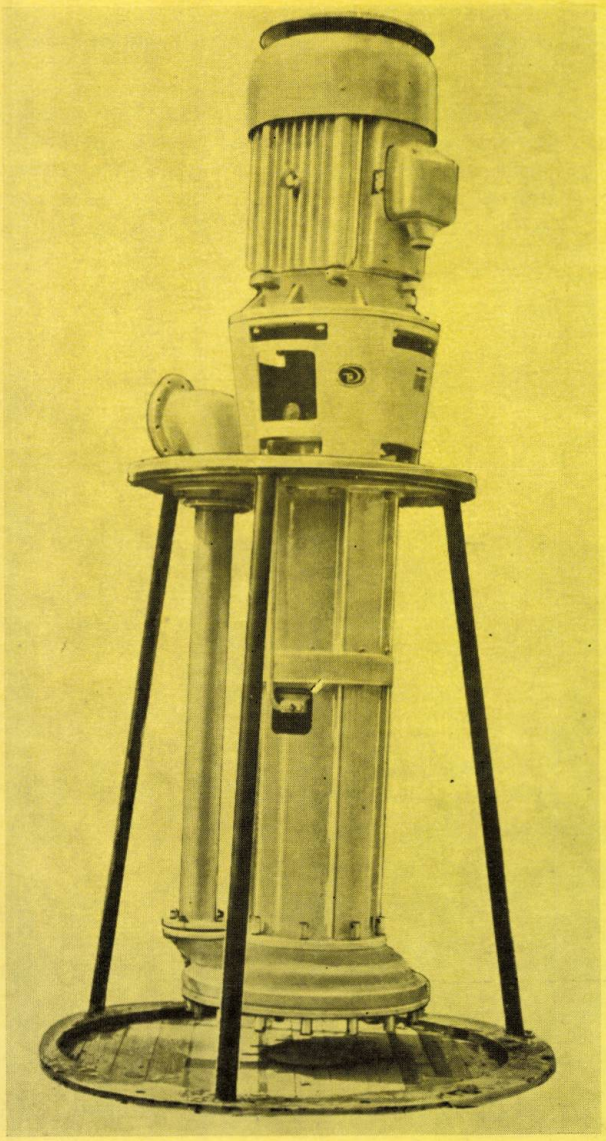
Pentru fabricile de îngrășăminte și produse chimice

POMPE CHIMICE

ORIZONTALE MODEL AH

VERTICALE MODEL PHP

destinate transportului de lichide agresive ce conțin pînă la 4 % (în greutate) impurități abrazive cu dimensiuni de pînă la 1 mm. Pompele PHP pot fi folosite și în transportul suspensiilor cu un conținut de 25—30 % (în greutate) material solid;



SE LIVREAZĂ:

pompe AH cu debite de la 4 la 650 m^3/h și înălțime de ridicare de la 10 la 60 m;
pompe PHP cu debite de la 3 la 650 m^3/h și înălțimi de ridicare de la 15 la 55 m.

La dorința cumpărătorului pompele se pot executa din oțelurile antiacide:

IOXI8N9TL (18%Cr, 9%Ni, 1%Ti)
IOXI8NI12M3TL (18%Cr, 12%Ni, 3%Mo, 1%Ti)
X2ON25M3D2L (20%Cr, 25%Ni, 3%Mo, 2%Cu)

Adresa exportatorului:
U.R.S.S., Moscova V-330
Mosfilmoskaia, 35
Telex: 256

PUBLICOM

În centrul problemelor

Compresoarele centrifugale BST în execuție standard sau la comandă

exact

Miezul instalațiilor chimice și de prelucrare a hidrocarburilor. Pentru comprimarea și recircularea feluritelor gaze și vapori, gaze de cracare, amestecuri de hidrocarburi, agenți de răcire, oxigen, azot, oxizi de azot, bioxid de carbon ... și desigur, aer.
Absolut exact !

Turbocompresoarele BST întruchipează competența și experiența tehnică dobîndită prin livrarea a peste 4 000 de mașini de acest tip. Sînt compresoare cu un profil aerodinamic subtil, de mare eficiență și cu caracteristici optime de productivitate. Compresoare pentru condiții grele de lucru la debite de intrare între circa 30 și 4 250 m^3/min și presiuni de ieșire de pînă la circa 500 N/cm^2
Cifrele exacte: 28,3—4 250 m^3/min și 492,1 N/cm^2

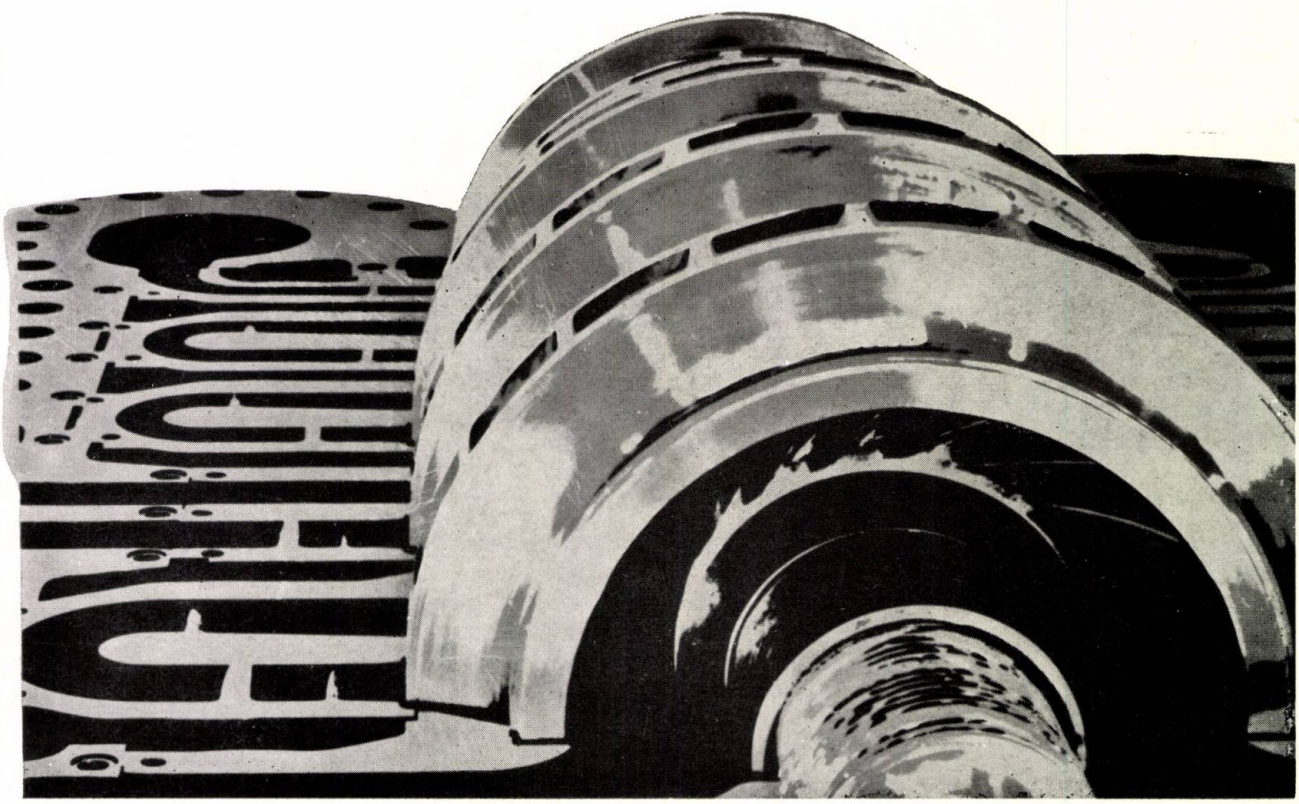
Execuție standard sau la cerere? Vastul sortiment de carcase și rotoare standardizate include combinații care corespund cerințelor Dvs. speciale. Verificați în ce măsură cererea Dvs. este întradevăr specială. Luați legătura cu reprezentantul BST.

BST®

Siguranță prin experiență

BST-Brown-Boveri-Sulzer
Turbomachinery Ltd.
Escher Wyss-Platz
CH-8023 Zürich, Elveția

Reprezentat în peste 80 de țări ale lumii prin societăți principale



PUBLICOM

Exportul cehoslovac nu înseamnă numai berea PILSNER URQUELL şi STICLA DE CRISTAL DE BOEMIA ci şi CHIMIE

Producţia chimică în ţara noastră are o tradiţie îndelungată. În anii 30 ai secolului trecut au început să producă primele fabrici de chimie din Boemia.

Chimia aparţine viitorului.

Noi deţinem în chimia Cehoslovaciei un rol de seamă. Ca unic exportator şi importator de produse chimice şi farmaceutice din R.S. Cehoslovacă, reprezentăm această industrie pe piaţa mondială. Noi ne bazăm pe potenţialul de producţie şi de cercetare al unei branşe industriale care înregistrează în ţara noastră cel mai înalt ritm de creştere. Produsele acestei ramuri sînt exportate de noi în peste 80 de ţări ale lumii. Volumul anual al tranzacţiilor noastre atinge 700 mil. dolari. Partenerii noştri comerciali sînt firmele cele mai diferite din lume.

Programul nostru de export cuprinde mii de produse, de la materii prime ale petrochimiei pînă la produse speciale farmaceutice. Sîntem convinşi că şi dumneavoastră veţi găsi în această paletă produsele care vă interesează.

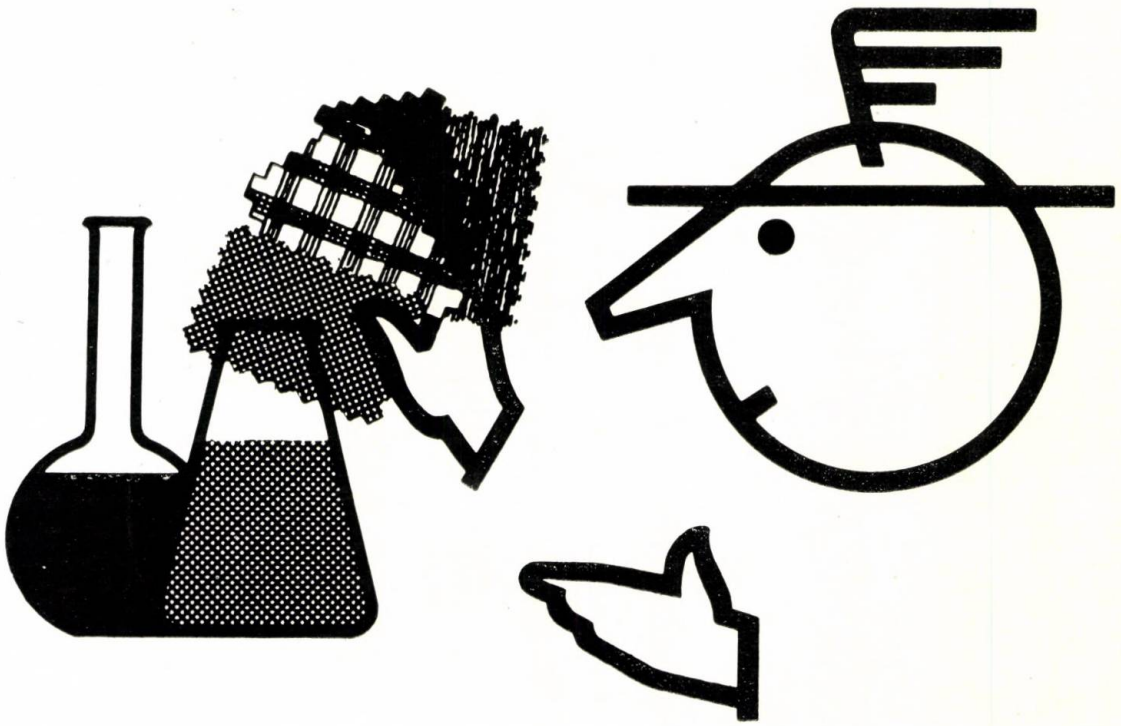
Anul acesta prilejuieşte un bilanţ asupra a 25 de ani de activitate în comerţul exterior. Un sfert de veac de muncă pentru o viaţă mai bună şi mai îmbelşugată pentru toţi.

„Toate informaţiile se pot obţine de la Reprezentanţa Comercială R.S.C. Telefon 15 13 50"

CHEMAPOL

Kodanská 46
100 10 PRAHA 10
CEHOSLOVACIA

PUBLICOM



Coloranți de baie, cadă — pentru țesături de bumbac

Coloranți direcți — pentru lînă, mătase naturală, piele și materiale celulozice

Coloranți acizi — pentru articole de galanterie, țesături ușoare din lînă, mătase artificială sau naturală

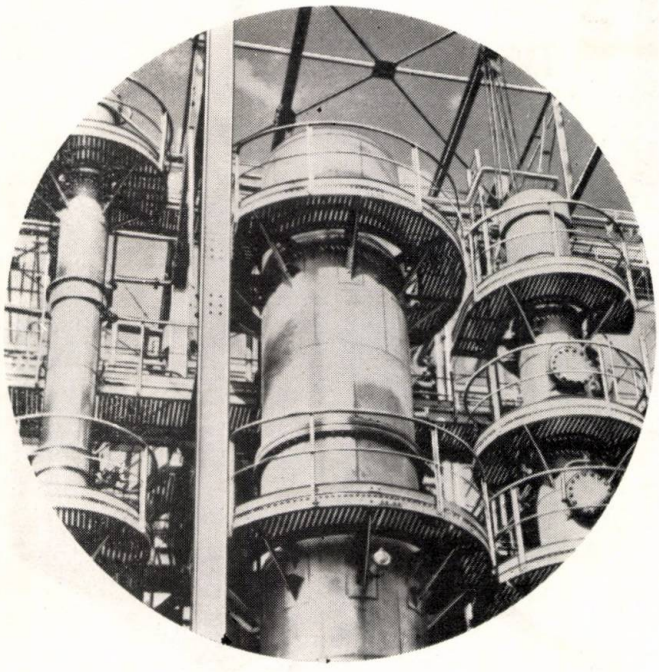
Coloranți de dispersie — pentru toate fibrele hidrofobice

V/O „SOJUZCHIMEXPORT"

Moscova 121200
32/34, Smolenskaia — Sennaia
Adresa telegrafică:
SOJUZCHIMEXPORT MOSCOVA
Telefon: 244 — 22 — 84 Telex: 7295, 7296

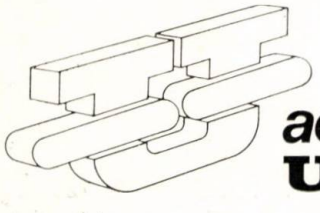
PUBLICOM

de la petrochimie... la chimia de mare precizie!



acetonitril Ugilor

Acetonitril-ul este un disolvant polar cu multiple întrebuinţări atît în petrochimie cît şi în chimia de mare precizie. El oferă numeroase posibilităţi de aplicare în sinteza organică precum şi în scopuri de separare şi purificare.
Acetonitril-ul este perfect potrivit pentru toate aceste aplicaţii. Dat fiind puritatea sa, acetonitril-ul Ugilor este în special destinat spre utilizare în industriile supuse unor norme riguroase, cum este în primul rînd industria farmaceutica.



acetonitril UGILOR

Direcţia Comerciala :
5, rue du Général-Foy - 75366 Paris - Cedex 08

Bine-voiţi a-mi trimite, fără nici un angajament din partea mea, o documentaţie privitoare la acetonitril-ul

Intreprinderea _____

Numele _____

Strada _____ N-ul _____ Tara _____

Inapoiaţi acest bon, completat în regulă, agentului din ţara Dvs sau în lipsa acestuia, la : Direction Commerciale Ugilor, 5, rue du général-Foy - 75366 Paris - Cedex 08 - France

AFRICA DE SUD - Carst & Walker Pty Ltd - 37 Von Brandis Street, Johannesburg, P.O. Box 5500.

ANGLIA - Kingsley & Keith (Chemicals) Ltd - Suffolk House, George Street - Croydon, CR 9 3 QL.

ARGENTINA - Francolor S.R.L. - Libertad 1325, Buenos Aires.

AUSTRALIA - Brown & Dureau Ltd - Dureau House, Kavanagh & Ireland Streets, South Melbourne, 3205 Vic., P.O. Box 24 - 38-44 Mountain Street, Sydney, 2000 N.S.W., P.O. Box 3894.

AUSTRIA - Donau Chemie Aktiengesellschaft - Am Heumarkt 10 - 1030 Viena, B.P. 30.

BELGIA - Ets V. Marcoux - 4/10 rue du Dobbelenberg, 1130 Bruxelles.

BRAZILIA - Scanbras Industrial e Commercial S.A. - Rua Marquês de Itu, 70 - 10° Andar, Caixa Postal 8178 - Sao Paulo.

DANEMARCA - Kemitura A/S - Römersgade 3, Copenhaga K.

ELVETIA - Sugro A.G. - Sevogelstrasse 21, Basel CH 4002 - Basel Postfach.

FINLANDA - Oy Sokemia AB - Mannerheimintie 9 A, Helsinki 10.

GRECIA - E.G. Rigas S.A. - 32 Marni Street, Atena 102.

ISRAEL - Manfred Gottesmann - 22, Lilienblum Street, Tel-Aviv, P.O. Box 1252.

ITALIA - Ugine Kuhlmann Chimica SpA - Via Cadorna 34, 20032 Cormano - Milano.

MEXIC - Cia Mexicana Francolor S.A. - Calle San Andres Atoto 100, Naucalpan de Juarez - Edo de Mexico - Mexico, Apartado 659.

NORVEGIA - Finn Alsing As - Dronningensgate 8, Oslo 1, P.O. Box 364.

NOUA ZELANDA - Brown & Dureau Ltd - 14 Heather Street, Parnell, Auckland 1, P.O. Box 2191.

OLANDA - Nefran-Chemie N.V. - Nijenburg 150, Buitenveldert, Amsterdam, P.O. Box 7917.

PORTUGALIA - A.F. Gouveia Lda - Avenida Infante Santo 52-1°, Lisabona, B.P. 3101.

REPUBLICA FEDERALA GERMANA - Brenntag GmbH - Reichspräsidentenstrasse 21/25 - 4330, Mülheim/Ruhr - Postfach 010320.

SPANIA - Ugimica SA - Torre de Madrid, Princesa 1 - Planta 10 n° 11, Madrid 8.

SUEDIA - Aktiebolaget Trebec - Floragatan 2, S 102 45, Stockholm 5, P.O. Box 5208.

TURCIA - Pabalk Ticaret Limited Sirketi - Mesrutiyet Caddesi n° 99/1 Tarhan Han-Istanbul, P.O. Box 149, Beyoglu.

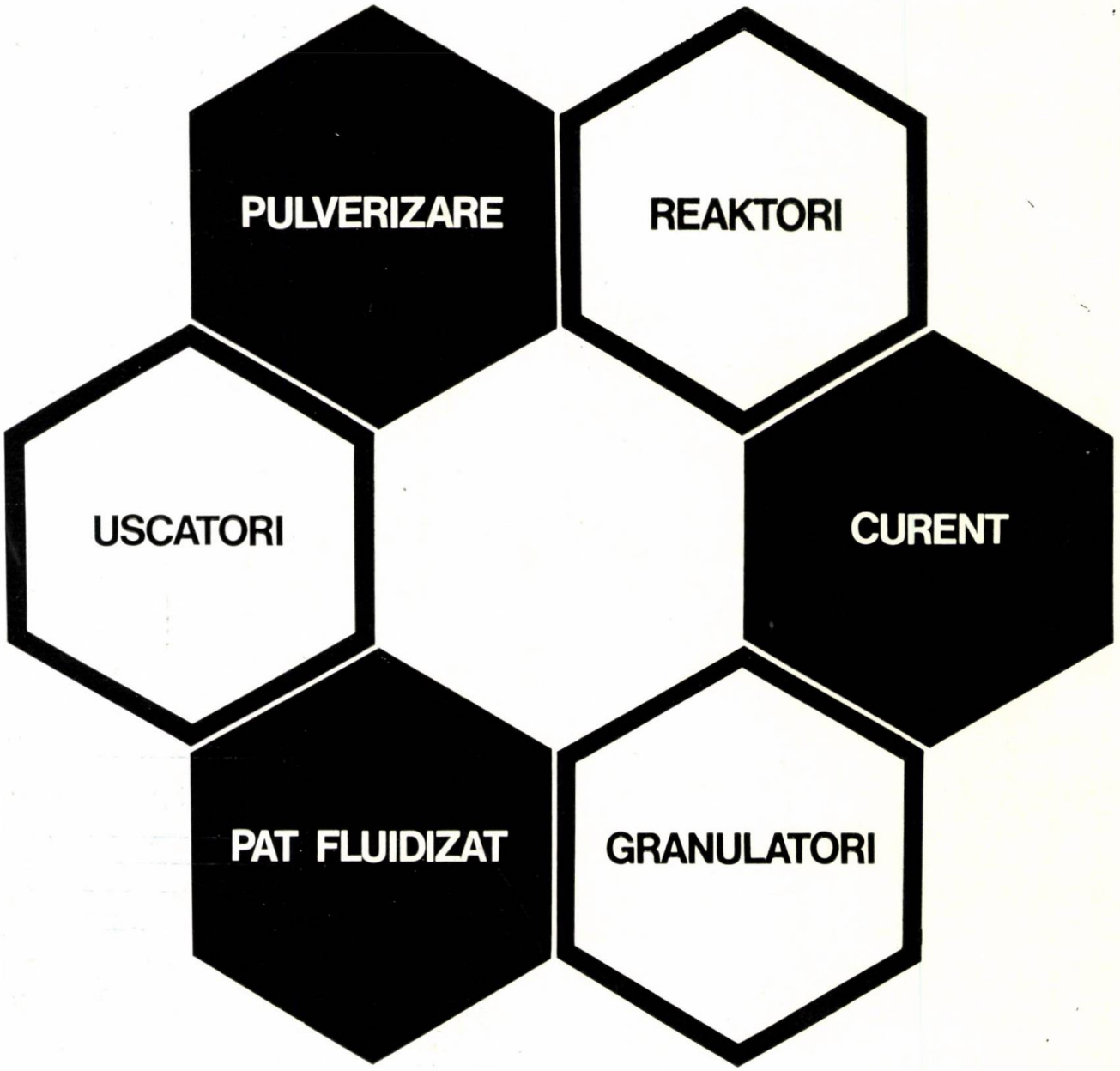
U.S.A. - Intsel Corp. - 825 Third Avenue, New York 10022 N.Y.

VENEZUELA - Ugine Kuhlmann Quimica Venezolana S.A. - Apartado de Correos, 62463 Chacao - Caracas.

YUGOSLAVIA - Marcel Levecq - 18 rue Volney - 75002 Paris - France.

psycho 76253 A

PUBLICOM



NIRO ATOMIZER

Suspended Particle Processing

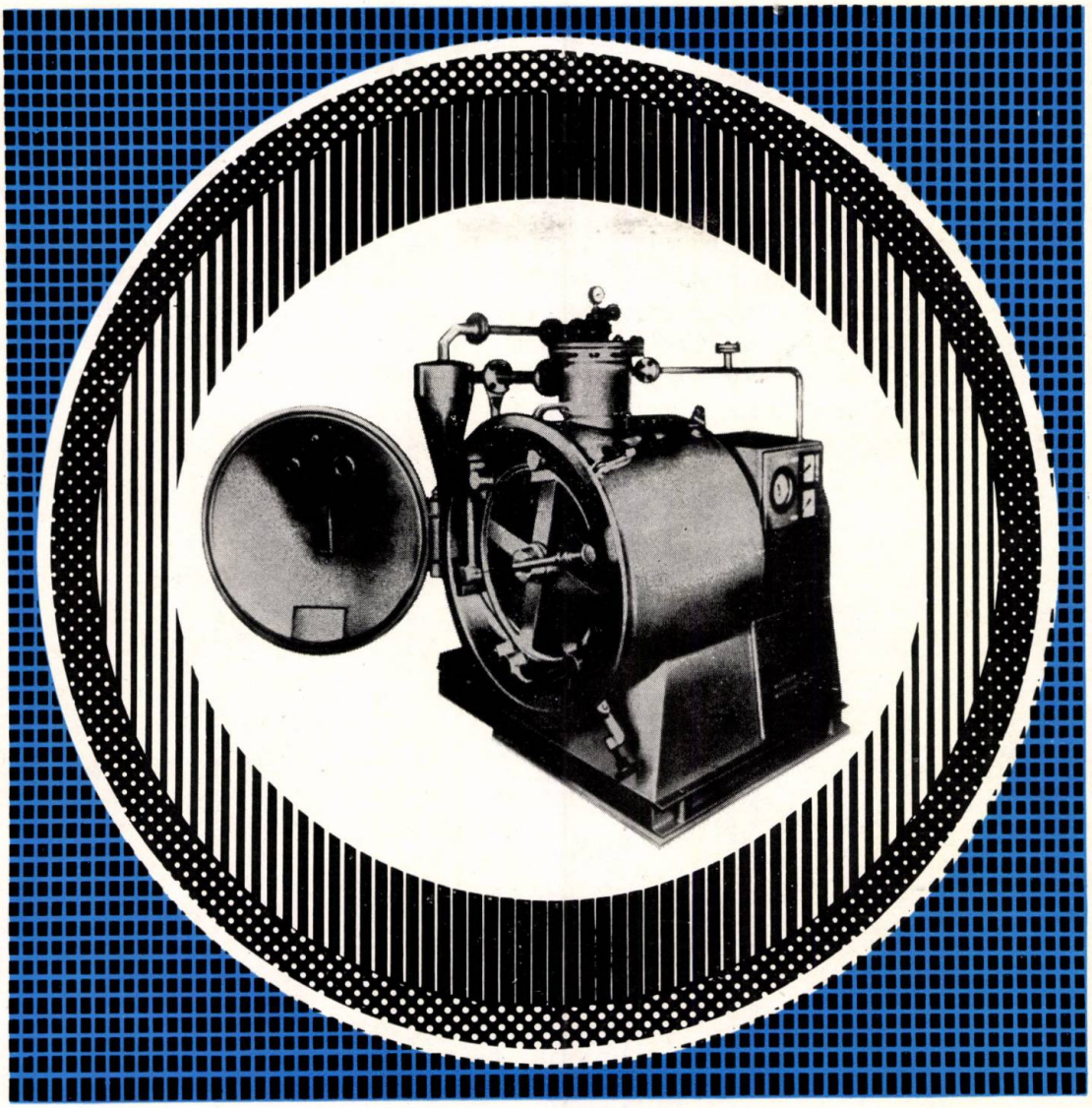
Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Tel.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro. Telex 15603

PUBLICOM

ХИМИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ИЗ ГДР

CHEMICAL PLANT FROM THE G.D.R.

INSTALLATIONS CHIMIQUES DE LA R.D.A.



CHEMIEANLAGEN AUS DER DDR

Pentru o tehnică a vidului perfectă

VEB
Vakuumtechnik
Sangerhausen

Programul nostru de cercetare şi dezvoltare este îndreptat spre acest obiectiv de multe decenii. Livrăm instalaţii de vid sau agregate separate, perfecţionate, pentru orice tehnologie şi procedeu, pentru laboratoare şi industrie. Instalaţiile de uscare în vid cu cilindri, de uscare în vid cu palete, de uscare în vid cu tambur rotativ, de uscare în vid, tip dulap şi instalaţiile filtrare în vid, produse de noi s-au impus pe plan internaţional. Pentru cei care doresc o tehnică perfecţionată şi randament sporit la echipamentele de vid, noi reprezentăm partenerul cel mai indicat. Cereţi informaţii detaliate.

Informaţii de export se pot obţine prin:
Biroul tehnico-comercial INVEST-EXPORT
Ambasada R.D.G. din R.S. România
Secţia Politico-Comercială
Aleea Compozitorilor 13 A Bucureşti 59

Exportator:
INVEST EXPORT

Volkseigener Aussenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik R.D.G. 108 Berlin

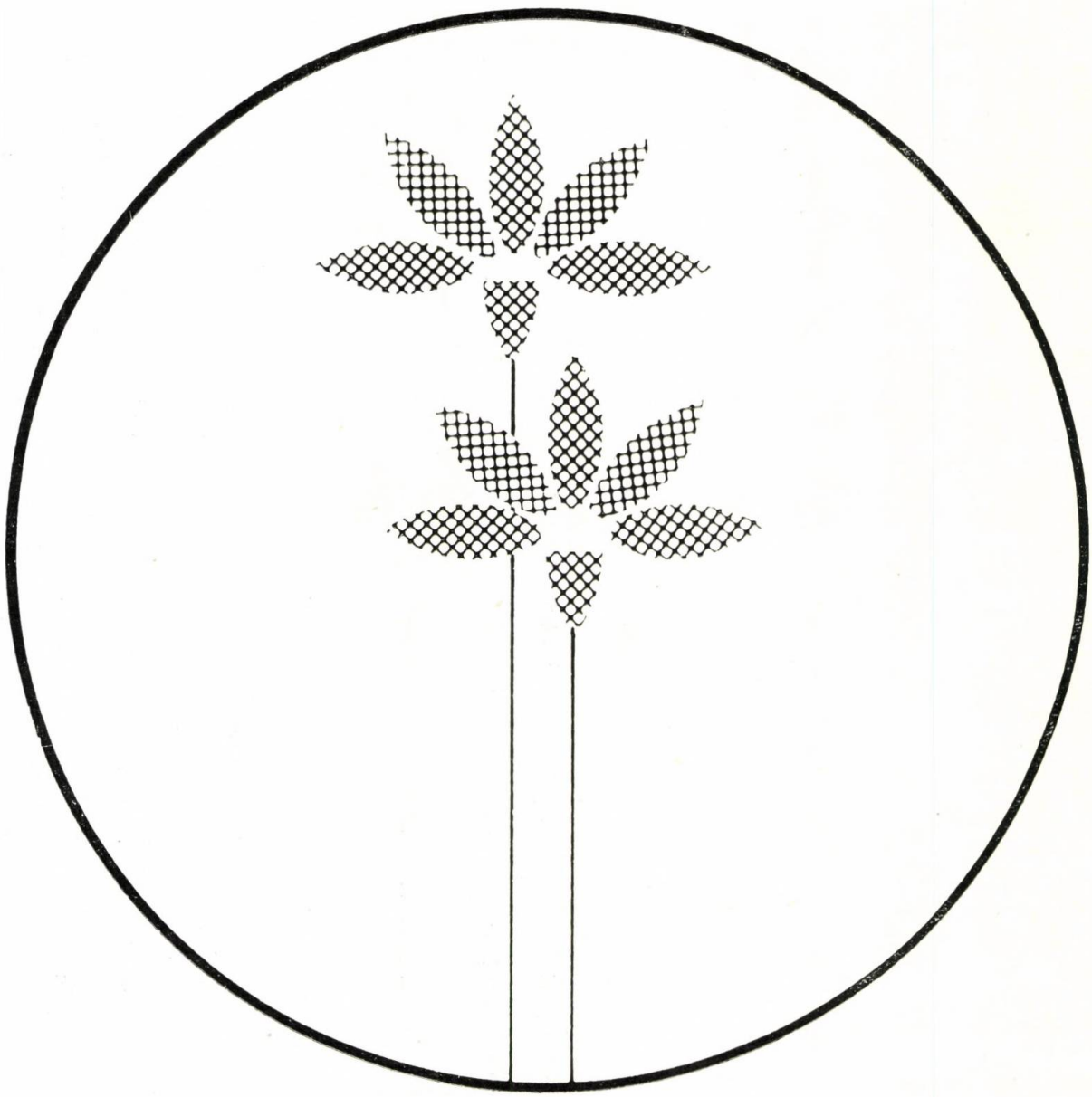
Johannes — Dieckmann Str. 7/9

CHIMIMPORT

EXPORTĂM:

PEROZIN ZINEB

fungicid de culoare albă pînă la crem pentru protecția plantelor. Se livrează patru sorturi-pulberi de tratare cu 75, 80 și 85% substanță activă și pulbere de calitate tehnică de 85%. Produsul PEROZIN — ETILEN — bis DITIO CARBAMATUL DE ZINC — se caracterizează printr-un spectru larg de acțiune și se folosește în combaterea bolilor celor mai periculoase ale pomilor fructiferi, viței de vie, plantelor tehnice, legumelor și fructelor.



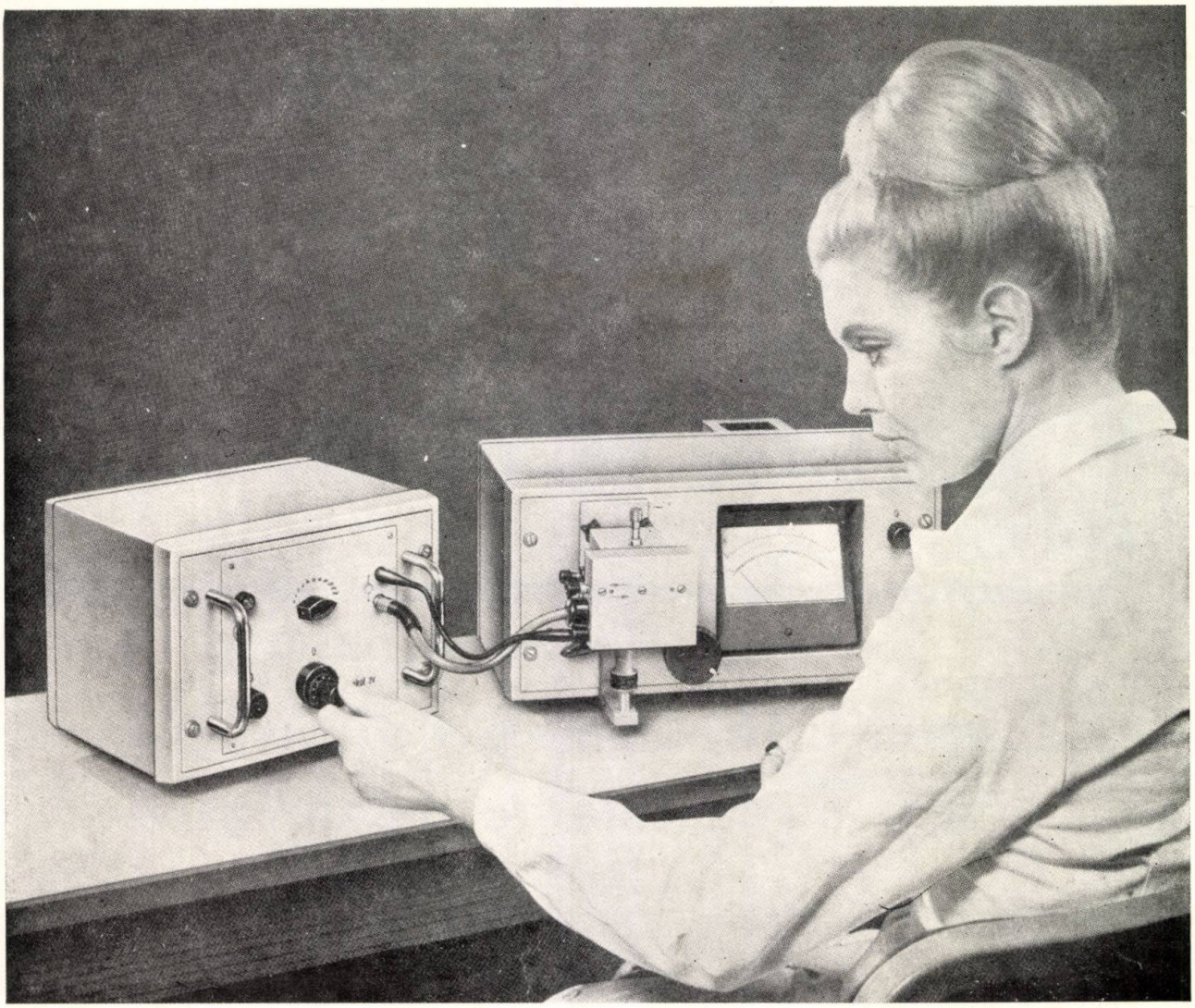
Informații suplimentare pe adresa:

BULGARIA — SOFIA

Str. Ștefan Caradji nr. 2 Telefon: 88 — 38 — 11/15

Telegrame: CHIMIMPORT — SOFIA Telex: 22521, 22522

PUBLICOM



Măsurători rapide—rezultate sigure cu Spectrocolorimetrul nostru SPEKOL

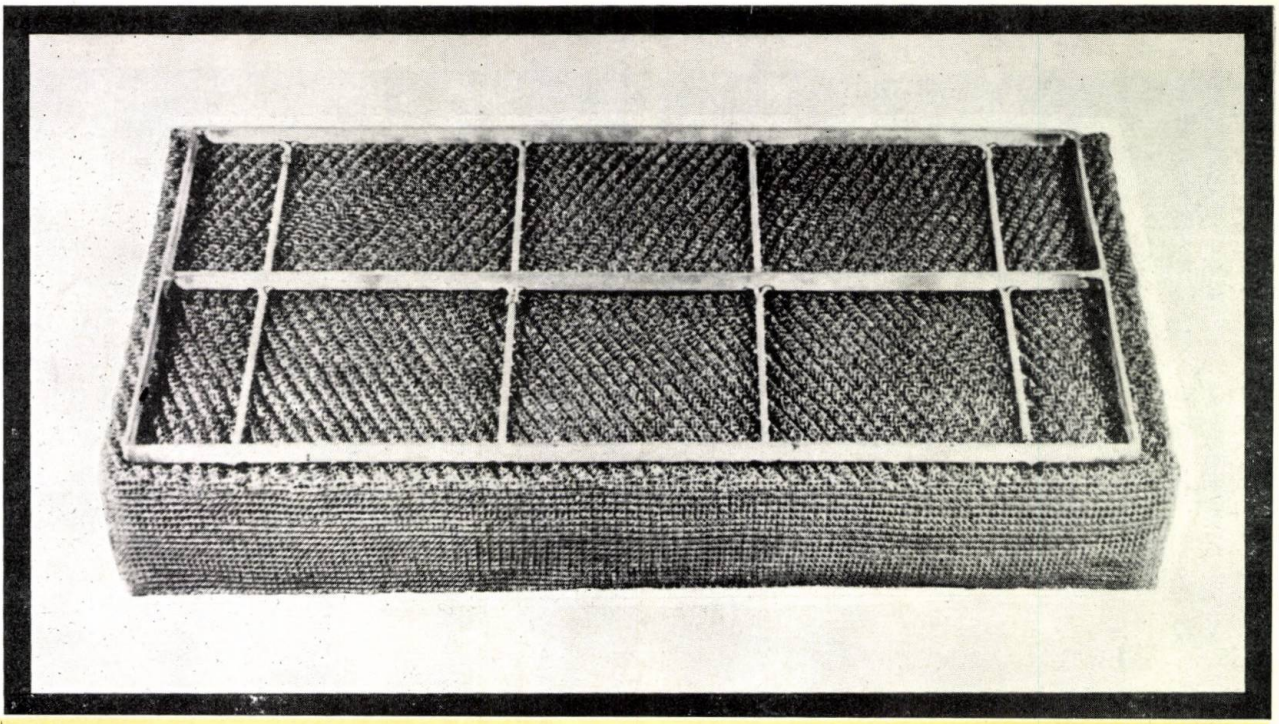
Este un aparat simplu și ușor de manevrat, pentru cercetări uzuale în laboratoarele clinice, chimice etc. Domeniul de aplicare poate fi extins prin conectarea dispozitivelor suplimentare pentru măsurarea turbulenței, a fluorescenței și a reflexiei, precum și pentru titrări cu determinarea punctului final fotometric. În prezent, aceasta se rezolvă și cu dispozitivul auxiliar de măsurare a extincției pentru cuve mici pînă la 5 cm grosimea stratului; grosimea stratului de maximă eficiență este de 60 cm prin extinderea scalei cu ajutorul amplificatorului auxiliar combinat cu montură pentru filtre și diafragma « iris ».

CARL ZEISS JENA

VEB Carl Zeiss JENA

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM



Aliajul MONEL 400
învinge problemele de coroziune din instalaţiile de desalinizare

Asemănător cu cele mai multe instalaţii de desalinizare instalaţia de la Terneuzen, Olanda, se bazează pe principiul distilării cu detentă. Apa preîncălzită, bogată în sare, este adusă la fierbere într-o cameră de joasă presiune, condensatul fiind apoi răcit şi colectat. Inevitabil, anumite elemente ale instalaţiei întîlnesc în acest proces condiţii grele de coroziune.
Pentru a face faţă acestora, se foloseşte în punctele cu viteză maximă de coroziune aliajul MONEL 400.
Un exemplu de utilizare a acestui aliaj sînt separatoarele de ceaţă care trebuie să reziste la fisurare prin coroziune de tensiune, la atacul picăturilor saline şi să preîntîmpine coroziunea în puncte şi fisuri generată de clorurile de sodiu, calciu şi magneziu prezente.
Tijele vanelor-fluture şi axele rotoarelor pompelor sînt puternic solicitate de viteza mare a apei de mare, care se manifestă prin eroziune şi coroziune în cazul altor materiale, mai puţin eficiente decît aliajul MONEL 400.
Alte elemente sensibile, cum sînt piuliţele şi buloanele de prindere a carcaselor camerelor de distilare şi a utilajelor de captare a distilatului, se confecţionează, de asemenea, din aliaj MONEL 400.
Acest aliaj de nichel-cupru, cu un conţinut de aproximativ 65% nichel, îşi păstrează bunele proprietăţi mecanice pînă la 500°C. El rezistă la atacul multor acizi organici şi anorganici, multor baze şi săruri şi, în consecinţă, se foloseşte pe scară largă în construcţia de utilaje chimice, petrochimice şi petroliere.
Acolo unde se cere o mare siguranţă în exploatare, constructorii de utilaje preferă aliajul MONEL 400 — un aliaj din vasta gamă dezvoltată şi fabricată de firma HENRY WIGGIN & COMPANY LIMITED, care vă stă cu plăcere la dispoziţie cu informaţii complete, în limbile engleză, germană sau franceză, asupra aliajelor de nichel WIGGIN.

Rugăm a expedia prin poştă cuponul de mai jos sau, dacă preferaţi, să ne scrieţi pe adresa indicată mai jos.

Rog a mi se pune la dispoziţie informaţii suplimentare asupra *aliajului MONEL 400*

(Rugăm a completa cu majuscule)

Numele: .....

Profesia: .....

Numele întreprinderii: .....

Adresa: .....

Ne mai interesează şi aliajele pentru: tratamente termice, rezistenţe electrice

(Rugăm a sublinia R/CR/4)

WIGGIN şi MONEL
reprezintă mărcile comerciale

PUBLICOM

DISPOZITIV ELECTROMECANIC DE INDICARE ŞI CONTROL A NIVELULUI LICHIDELOR ŞI SOLIDELOR DIN UTILAJELE DE DEPOZITARE ÎN VRAC

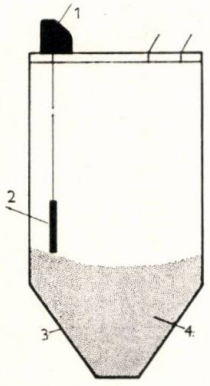


Fig. 1:
1 — capul de măsurare BIN — DEX; *2* — greutate; *3* — container; *4* — material.

Utilizabil pentru orice solide sau lichide, inclusiv cele corosive sau vîscoase la temperaturi de pînă la 400°C şi în medii periculoase sau explozive din industria chimică, petrochimică şi a maselor plastice, industria minieră, siderurgică, alimentară şi alte industrii similare.

Firma **The 30—98 Company Limited** din Harley, Surrey, Anglia a lansat de curînd pe piaţa europeană un echipament electromecanic pentru indicarea şi controlul nivelului materiilor prime din utilajele de depozitare, cum sînt silozurile sau buncărele. Cunoscut sub denumirea de indicator continuu de nivel BIN—DEX, noul aparat poate fi folosit pentru măsurarea nivelului diferitelor materiale, începînd cu pulberile şi granulele din industria chimică, industria materialelor plastice, industria de prelucrare metalurgică şi siderurgică şi pînă la pietrele şi bolovanii mari manevraţi în industria minieră, carierele de piatră sau şantiere de construcţii (fig. 1). În afară de indicarea nivelului din containere, aparatul BIN—DEX poate asigura şi comanda utilajelor asociate din fluxul tehnologic, cum sînt transportoare sau alte utilaje mecanice de încărcare sau descărcare a rezervorului. Cu mici adaptări (descrise mai jos) aparatul poate fi utilizat şi în cazul diferitelor lichide, începînd cu alcooli şi pînă la gudroane.

Dispozitivul BIN—DEX este format în principal dintr-o greutate metalică sau un corp de pendul suspendat pe un cablu antiacid ce se înfăşoară pe un sistem cu scripeţi sensibil la variaţii de greutate, închis într-o carcasă etanşă la praf (fig. 2) şi aşezat pe capacul rezervorului. Scripetele sesizează dacă greutatea este degajată de material sau se sprijină parţial în acesta. La intervale regulate greutatea se ridică automat şi coboară din nou pînă la atingerea suprafeţei materialului, nivelul fiind indicat continuu pe cadranul aparatului indicator (fig. 3). Pot fi folosite pînă la şase aparate de indicatoare cu repetiţie conectate la un singur element de detecţie. Capul de detecţie poate încorpora pînă la şase relee de comandă a funcţiilor auxiliare de alarmă sau de control — a instalaţiei atunci cînd materialul din rezervor atinge nivelele intermediare prescrise.

Controlul nivelului lichidelor vîscoase

În cazul în care unitatea BIN—DEX urmează a fi folosită pentru indicarea şi controlul nivelului unui lichid, greutatea se înlocuieşte printr-un flotor şi se procedează la două modificări simple în schema de legături electrice. În acest fel ea poate servi pentru măsurarea lichidelor dense şi vîscoase, cît şi a lichidelor fierbinţi sau corozive. Montarea unui flotor de tip special care să treacă prin unul sau mai multe straturi de lichid permite măsurarea nivelului lichidului mai dens aflat pe fundul rezervorului. Folosind un tip special de greutate poate fi măsurat nivelul unui strat de material solid aflat sub un strat de lichid.

Sistemul descris poate fi livrat în ansamblu cu un indicator numeric în locul indicatorului analogic standard. Avînd în vedere micile diferenţe în funcţionare, acest sistem se recomandă îndeosebi atunci cînd folosirea greutăţilor şi flotoarelor normale nu este posibilă cum este în cazul amestecătoarelor cu palete sau în care agitarea se face cu un curent de gaze. În timpul funcţionării sistemului de agitare greutatea sau flotorul dispozitivului numeric sînt menţinute deasupra nivelului materialului şi a echipamentului de lucru din vas. Operaţia se poate întrerupe automat la intervale scurte, cînd greutatea sau flotorul sînt coborîte pînă la suprafaţa materialului, şi apoi readuse în poziţia de repaus. Ca alternativă, în cazurile unor depozitări simple în care nu sînt necesare măsurători frecvente de nivel, operaţia poate fi efectuată manual prin comandă de la un buton.

Ambele sisteme BIN—DEX pot fi folosite pentru măsurarea nivelului materialelor cu temperaturi de pînă la 400°C, de asemenea, ele pot funcţiona în medii periculoase, în prezenţa gazelor sau vaporilor explozivi.

Fig. 2.

The 30—98 Company

dispune de reprezentanţe în Europa, dar este dornică să extindă reprezentarea.

Informaţii suplimentare de la: THE 30—98 COMPANY LIMITED—Gatwick House Povey Cross Road Harley, Surrey, Anglia. Telefon: Harley 5471/2

PUBLICOM

Complexele mecanizate pentru lucrări de abataj

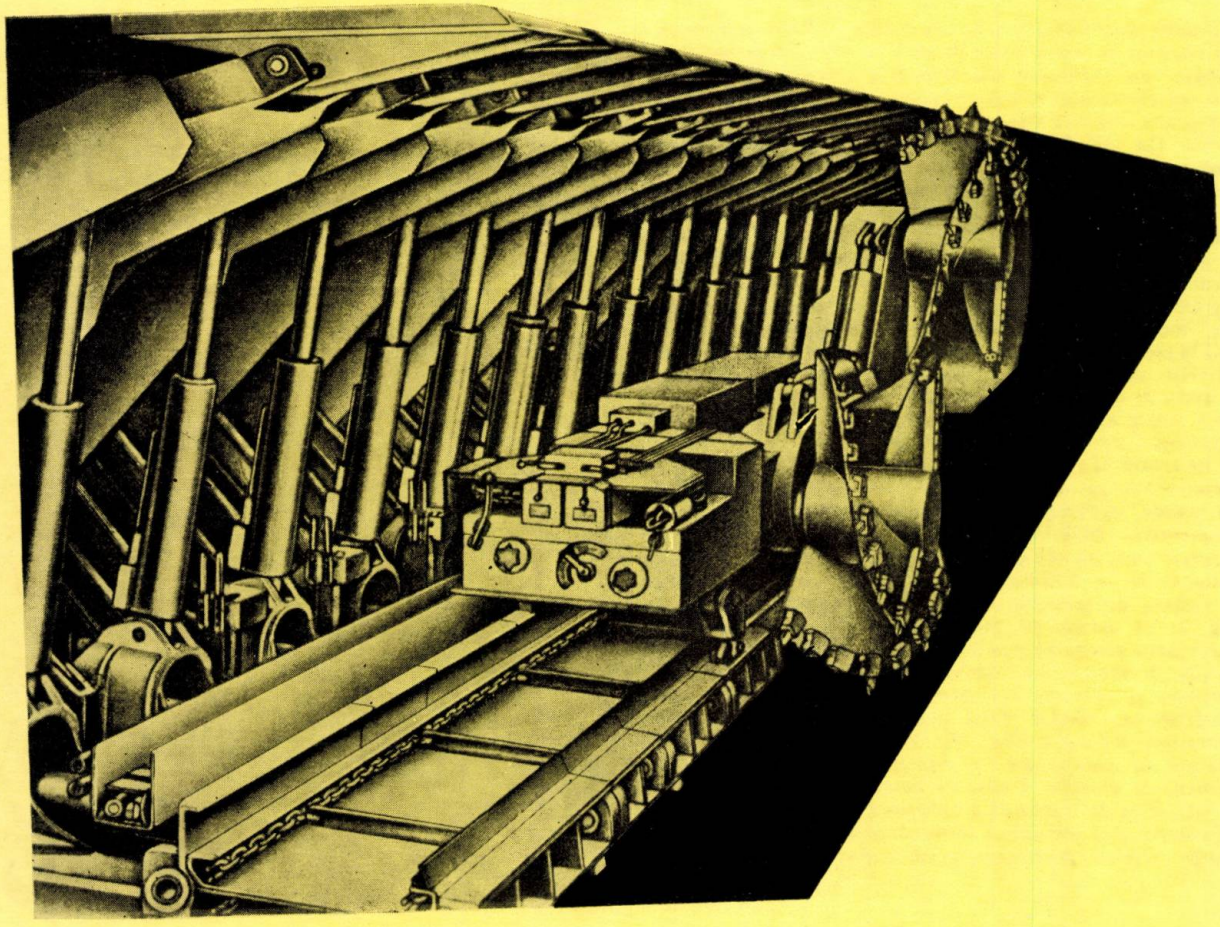
OKP — 2 MKE

permit:

- mecanizarea extracției cărbunelui în fronturile de abataj din straturile cu pantă lină, cu acoperiș din rocă sfărîmicioasă, necurgătoare și un culcuș cu o rezistență de minimum 7,5 Kgf/cm²
- exploatarea straturilor cu o grosime, m:

OKP	2,0 — 3,5
2 MKE	1,4 — 2,2

- se livrează cu echipament electric în execuție antigrizutoasă pentru tensiuni de 380, 500 și 660 V.



MACHINOEXPORT

☎ 147-15-42 SSSR MOSKVA 117330 7207 MOSKVA V-330

PUBLICOM

TRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ETROCHIMIE — PLOIEȘTI

ombinatul
petrochimic
itești

ICIPIUL PITEȘTI — JUDEȚUL ARGEȘ

acrilonitril

un produs cu înalte calităţi, la nivel mondial, este intens utilizat la fabricarea fibrelor sintetice şi a cauciucului nitrilic

Informații detaliate obțineți la:
COMBINATUL PETROCHIMIC-PITEȘTI
Șos. Giurgiului nr. 127, jud. Argeș
Telefon: 32.049 ● Telex: 018236; 018248
ROMÂNIA

În lume se obţin mai mult de 30000 de produse chimice. Multe din aceste produse le găsiţi în programul nostru de export

Este vorba de cîteva sute de materii prime chimice şi farmaceutice şi cîteva mii de produse finite pentru industrie, agricultură şi consum. Ele prezintă o parte infimă de substanţele cunoscute şi în acelaşi timp o bogată paletă de produse chimice.
Firma noastră este unica exportatoare de produse ale industriei chimice şi farmaceutice care înregistrează în Cehoslovacia ritmul cel mai înalt de creştere. Acest potenţial şi cunoştinţele noastre tehnice vă stau şi D-voastră la dispoziţie.

1972 DEC 01

Toate informaţiile se pot obţine de la
Reprezentanţa Comercială — R. S. Cehoslovacia
Telefon: 15 13 50

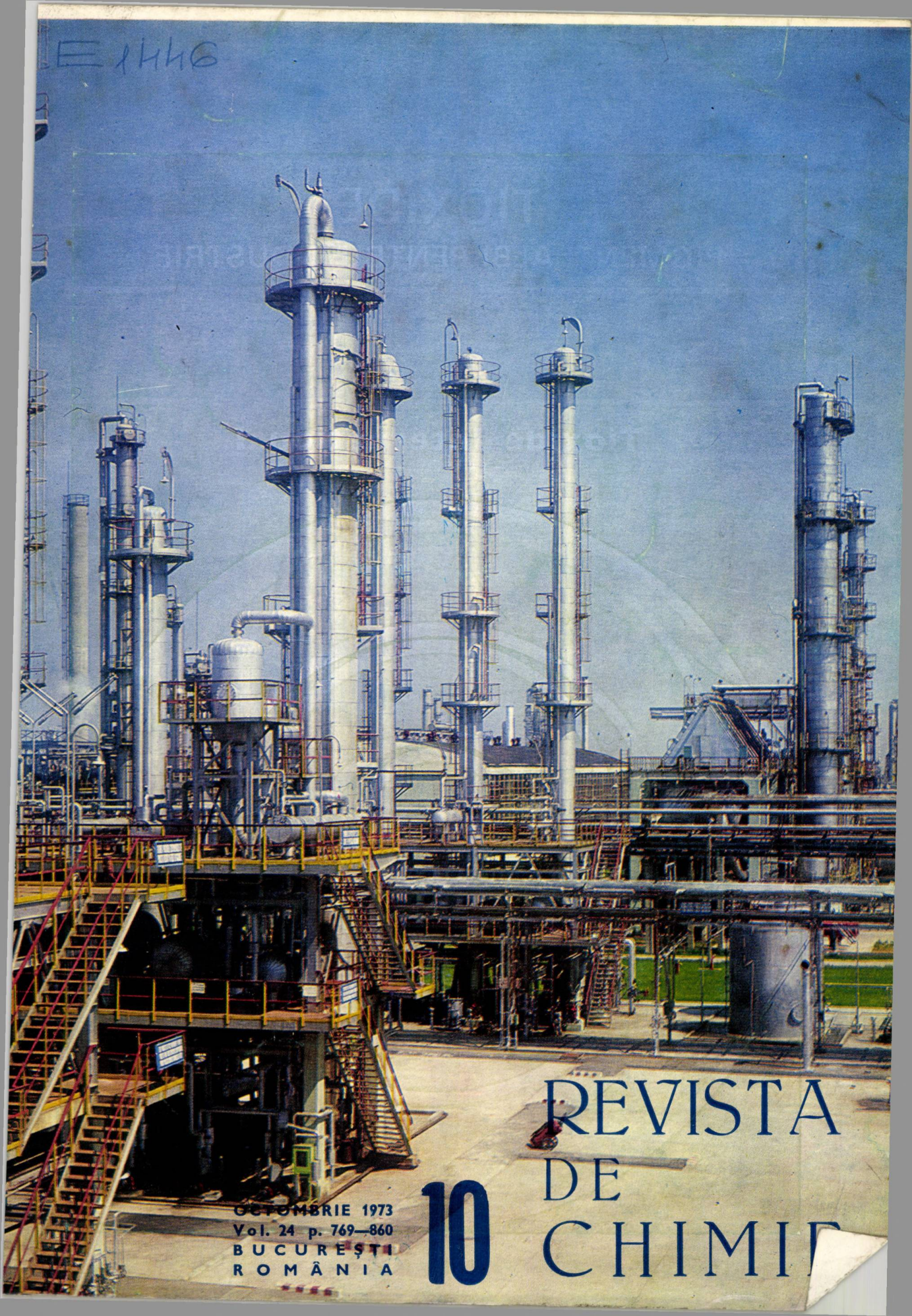
STANDARD

CHEMAPO

Kodanská 46
Praga 10/Cehoslovacia

PUBLICOM

E 1446



REVISTA DE CHIMIE

10

OCTOMBRIE 1973
Vol. 24 p. 769—860
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

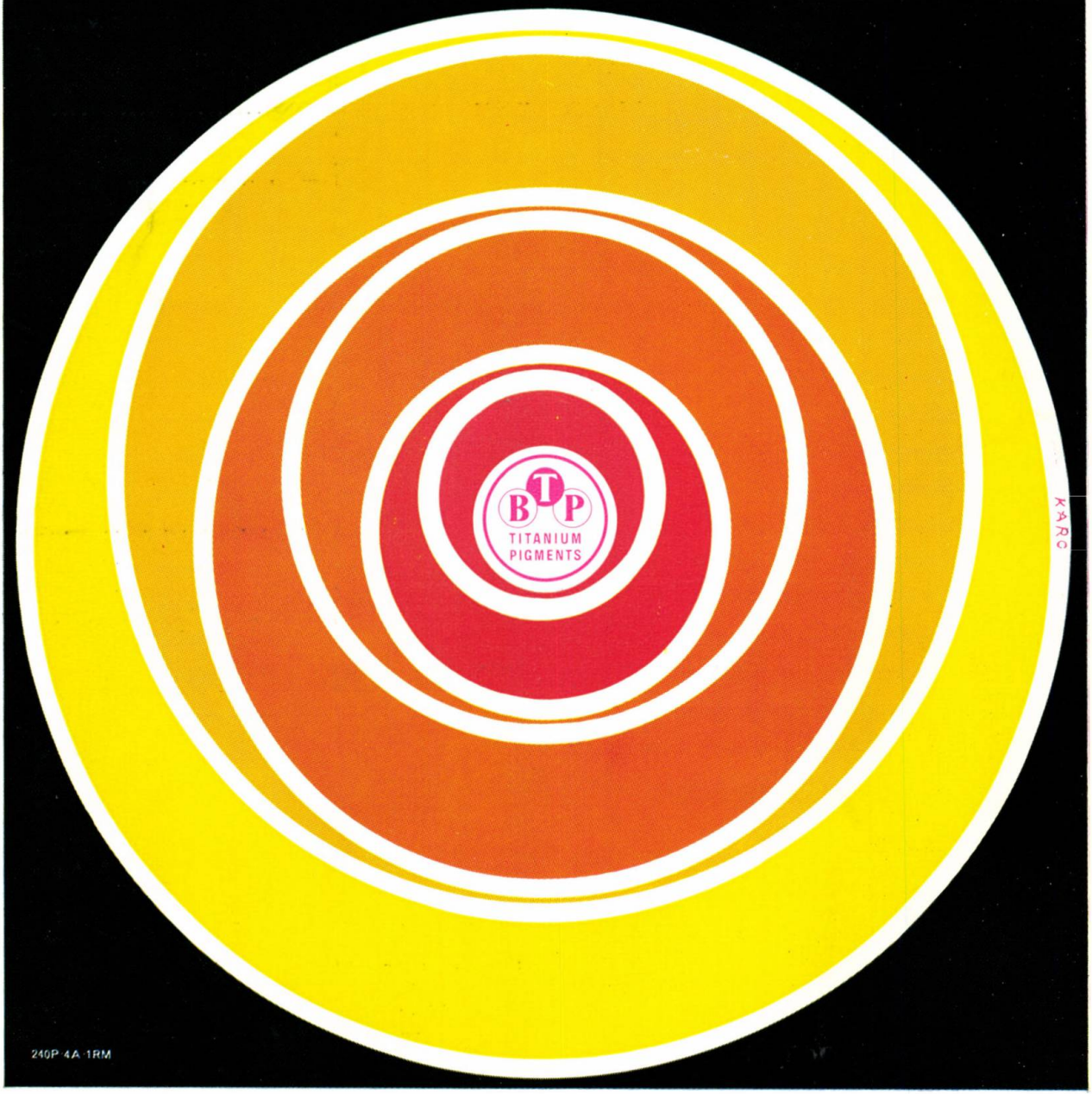
TIOXIDE®

PIGMENTI ALBI PENTRU INDUSTRIE

asigură culorilor dvs. albul . . . opacitatea și . . . durabilitatea dorită. Cu acești pigmenți puteți produce cele mai bune vopsele albe și în tonuri pastel.

Tioxide International

LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON W1A 4XP · ENGLAND



240P·4A·1RM

Nr. 10
OCTOMBRIE
VOL. 24
1 9 7 3

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

L. A. KOSTANDOV 769—770 O nouă etapă de dezvoltare a industriei chimice sovietice

D. I. DIMITROV, B. K. KUMANOVA și L. S. KOVACEVA 771—774 Influența adaosurilor de alcool izopropilic asupra oxidării benzenului la fenol în fază gazoasă

V. LAIBER și D. DAVID 775—783 Hidrogenarea catalitică selectivă a acetilenei din fracțiunea etilenă-etan în instalațiile de obținere a olefinelor prin piroliza fracțiunilor petroliere

C. RIZESCU, V. CĂNCIU și AL. CHIRIȚĂ 784 Sinteza bromurii de n-butil-scopolamoniu (buscopan, scobutil) din bromhidratul de scopolamină românesc

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU și C. HAGIU 785—789 Contribuții la studiul procesului de oxidare catalitică a oxidului de carbon cu vapori de apă. I. Stoichiometria și termodinamica procesului

P. SZENTGYÖRGYI 792—796 Recuperarea nichelului din catalizatori otrăviți

R. RUSSU, D. HILOHI și G. GHEORGHE 797—801 Studiul fazelor formate în sinteza unor zeoliți — site moleculare. III

S. STERNBERG și V. PETRESCU 802—803 O metodă de determinare a numărului de transport în electroliți topiți

O. FLOAREA, G. I. JINESCU și D. BĂDICA 804—812 Intensificarea operațiilor de transfer prin utilizarea vibrațiilor. Sisteme solid-fluid și fluid-fluid

M. URSACHE 813—817 Influența factorilor structurali asupra rezistenței proprii la coroziune a materialelor metalice

C. S. POP 818—821 Tub detector pentru clor

CHIMIE ANALITICĂ

D. N. TODOR 822—825 Privire de ansamblu asupra analizelor termice și recomandări pentru comunicarea datelor

I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI și C. CIREAȘĂ 826—828 Complecși tiocianato-cromici în analiza chimică. XXI

AL. ISAIC—MANIU și GH. CONSTANTIN 828—834 Utilizarea metodei corelației la studiul delitajului

G. STĂNESCU și A. SOARE 834—836 Determinarea spectrofotometrică în IR a conținutului în 2,4 — dinitro-6-sec — butilfenilacetat și 2,4 — dinitro-6-sec-butilfenol din 2,4 — dinitro-6-sec-butilfenilacetatul tehnic.

M. OLTENAȘU și L. SAVA 836—838 Studiul asupra comportării la iradiere a rășinilor schimbătoare de ioni tip vionit. III

C. MANOLIU, E. BULAC, C. JIJOVICI și C. CIOBANU 838—840 Determinarea conținutului de oxid de nichel dintr-un catalizator de nichel — oxid de nichel pe suport de silicat

CRONICĂ
789

PROGRESE ÎN CHIMIE
844

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
847

DOCUMENTARE
855

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI
842

RECENZII
843

CONTENTS

L. A. KOSTANDOV
A New Stage in the Development of the Chemical Industry of the U.S.S.R. 769

D. I. DIMITROV, B. K. KUMANOVA, L. S. KOVACEVA
The Influence of Isopropylic Alcohol Additions on Benzene Oxidation to Phenol in Gaseous Phase 771

V. LAIBER, D. DAVID
The Selective Catalytic Hydrogenation of Acetylene in the Ethane-Ethylene Fraction in Installations for Obtaining Olefines from the Pyrolysis of Oil Fractions. 775

C. RIZESCU, V. CĂNCIU, AL. CHIRIȚĂ
Syntesis of the Bromide, n-Butyl-Scopolamonium (Buscopone, Scobutyl), from the Romanian Scopolamine-Bromhydrate 784

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. HAGIU
Contribution to the Study of the Catalytic Oxidation Process of Carbon Oxide with Water Vapours. I. The Stoichiometry and the Thermodynamics of the Process 785

P. SZENTGYÖRGYI
Nickel Recovery from Poisoned Catalysts 792

R. RUSSU, D. HILOHI, G. GHEORGHE
A Study of the Phases Formed in the Synthesis of Some Zeolites-Molecular Sieves. III. 797

S. STERNBERG, V. PETRESCU
A Determination Method of the Transport Number in Melted Electrolytes 802

O. FLOAREA, G. I. JINESCU, D. BĂDICA
The Intensity of Transfer Operations by the Use of Vibrations. Solid-Fluid and Fluid-Fluid Systems 804

M. URSACHE
The Influence of the Structural Factors on the Proper Corrosion Resistance of the Metallic Materials 813

C. S. POP
Detecting Tube for Chlorin.... 818

V. Laiber, D. David: **The Selective Catalytic Hydrogeration of Acetylene in the Ethane Ethylene Fraction in Installations for Obtaining Olefines from the Pyrolysis of Oil Fractions**

The aim of the paper is to present on the basis of exploitation data and of studies concerning the behaviour of selective hydrogenation catalyst of acetylene in the ethylene-ethane fraction, the working out of some mathematical expressions, which could characterize at any moment the functioning of the catalytical reactors from the viewpoint of activity and selectivity. The variation in time of the magnitudes expressed is also presented with the purpose of prolonging as much as possible the working duration of the catalysts and to raise the economic efficiency of the technological process. The calculus relations have been checked with the data obtained from a 2-year exploitation of an industrial plant.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10 p. 775
D.C. 66.094.17:661.715.342

C. Calistru, I. Siminiceanu, C. Hagiu: **Contribution to the Study of the Catalytic Oxidation Process of Carbon Oxide with Water Vapours. I. The Stoichiometry and the Thermodynamics of the Process**

The algebric equations of mass and thermic balance are established as well as the equation of the thermodynamic equilibrium for the industrial process of catalytic conversion of carbon oxide with water vapours from the ammonia line.
One studies by means of a computer the variation in the carbon oxigen transformation degree at equilibrium with initial composition and temperature for wide variation intervals of these parameters. For illustrating the use of the data obtained, the authors work out a mass and thermic theoretical balance and calculate ,,The minimum specific consumptions in the process'' for an industrial installation of this type.

Rev. Chim. **24.** 1973, nr. 10, p. 785
D.C. 66.094.3:661.993:661.53

R. Russu, D. Hilohi, G. Gheorghe: **A Study of the Phases Formed in the Synthesis of Some Zeolites — Molecular Sieves. III.**

As a continuation of research work aiming at identifying the phases formed at different molecula sieves, the note presents the investigations made in order to determine the crystalline and amorphous phases impurifying the synthetic mordenite. It has been found that as a function of the synthesis conditions, there appears besides mordenite: analcim, philipsite, albite, quartz etc. For some species, standards have been prepared since their diffraction power is not identical with that of mordenite. In the finar part, some characteristic portions of the diffraction diagrams of X-rays are given in addition to the pure mordenite spectrum.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 797
D .C. 661.183.6

S. Sternberg, V. Petrescu: **A Determination Method of the Transport Number in Melted Electrolytes**

A new method has been worked out for determining the transport number in melted salts. The method consists in using a corundum sinter crucible instead of a specially manufactured porous membrane. The porous wall of the crucible plays the role of a separating membrane. The transport numbers of the K^+ ions (in KCl) and Pb^{2+} (in $PbCl_2$) have been determined. The values obtained $t_{K+} = 0.60$; 0.63 and $t_{Pb\,2+} = 0.251$; 0,31 are comparable with the values supplied by the literature.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 802
D.C. 66.015.23:541.135.2

O. Floarea, G. I. Jinescu, D. Bădica: **The Intensity of Transfer Operations by the Use of Vibrations. Solid Fluid and Fluid-Fluid Systems**

The paper presents some aspects concerning the mass-and heat transfer in fluids, in normal circulation on solid vibrated surfaces. The intensity of mass transfer at the absorption of carbon dioxide in a vibrated column with wet walls has been studied. It has been found that the film flowing regime and the vibration characteristics affect in a simultaneous and interdependent way the value of the mass transfer coefficients, intensifications of 100% to 384% being obtained for the variation field of the parameters studied; at constant *Re* numbers, the existence is noticed of some optimum vibrational operation conditions allowing to obtain maximum intensifications.

Rev. Chim. **24**, 1973 nr. 10. p. 804
D.C. 66.015.23/.24

ANALYTICAL CHEMISTRY

D. N. DODOR

A General View of Thermic Analyses and Some Suggestions concerning the Data Communication 822

I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI, C. CIREAȘĂ

Thiocyanato-Chromic Complexes in Chemical Analysis. XXI. 826

AL. ISAIC-MANIU, GH. CONSTANTIN

The Use of the Correlation Method in Cleavage Study 828

G. STĂNESCU, A. SOARE

The Spectrophotometric I. R. Determination of the Content in 2,4-dinitro-6-sec. Butylphenylacetate and 2,4-dinitro-6-sec. Butylphenol in 2,4—dinitro-6-sec. the Tehnical Butylphenylacetate 834

M. OLTENAȘU, L. SAVA

A Study concerning the Irradiation Behaviour of the Vionite-Type Ion Exchangers. III. 836

C. MANOLIU, E. BULAC, C. JIJOVICI, C. CIOBANU

Determination of the Nickel Oxide Content in a Nickel-Nickel Oxide Catalyst on Silicate Support 838

Л. А. КОСТАНДОВ

Новый этапя развити советской химической индустрии 769

Д. И. ДИМИТРОВ, Б. К. КУМАНОВА, Л. С. КОВАЧЕВА

Влияние добавок изоприлового спирта на окисление бензола на фенол в газовой фазе 771

В. ЛАЙБЕР, Д. ДАВИД

Селективное гидрогенирование ацетилена из фракции этан-этилен в установках по получению олефинов пиролизом нефтяных фракций 775

К. РИЗЕСКУ, В. КАНЧУ, АЛ. КИРИЦЭ

Синтез бромуры п-бутилскополаммония (бускопан, скобутил) из румынского бромгидрата скополамина 784

К. КАЛИСТРУ, И. СИМИНИЧАНУ, К. ХАДЖИУ

К вопросу изучения процесса каталитического окисления окиси углерода водяным паром. I. Стойхиометрия и термодинамика процесса 785

П. СЗЕНТГЕОРГИ

Восстановление никеля из отравленных катализаторов 792

M. Ursache: **The Infiuence of the Structural Factors on the Proper Corrosion Resistance of the Metallic Materials**

The influence of the structural constituent types and their distribution are presented. In this connection, the monophasic materials such as the stainless steels are studied and the connection between their structure and the mechanisms and kinetics of the different corrosion types met with in these steels are pointed out.

The influence of internal stresses is shown with reference to some highly-resistant steels used for concrete reinforcement. The corrosion dislocational mechanism presented explains the differences in the behaviour of steels found in different structural states, some corrosion forms in the cold-drawn brasses. as well as the problem of welded ioints.

The influence of the substructural elements on the mechanisms and kinetics of corrosion processes has been studied on technically pure iron in which a variety of densities in dislocations, of mosaic block dimensions and the second-order tension has been achieved by thermic treatment.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 813
D.C. 669.01:620.193

G. Stănescu. A. Soare: **The Spectrophotometric I. R. Determination of the Content in 2,4-dinitro-6-sec, Butylphenylacetate and 2,4-dinitro-6-sec, Butylphenol in 2,4-dinitro-6 -sec, the Technical Butylphenylacetate**

The description is given of an I.R. spectrophotometric method for establishing the content in 2,4 dinitro-6-sec, butylphenylacetate and 2,4 dinitro-6-sec, butylphenol, the main impurity in 2,4 dinitro-6-sec, the technical butylphenylacetate consisting in measuring the absorbance of the bands from 1792cm^{-1} and 1270 cm^{-2}, for 2,4 dinitro-6-sec, butylphenylacetate and 2,4 dinitro-6-sec butylphenol.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10. p. 834
D.C. 543.42.062:547.563.461

M. Oltenaşu, L. Sava: **A Study concerning the Irradiation Behaviour of the Vionite-Type Ion Exchangers. III.**

The behaviour to the irradiation with gamma and beta rays emitted by ^{32}P and ^{60}Co radionuclides has been studied for the following types of resins: Vionite CS-3, a strongly acid cation exchanger; Vionite AT-1, a strongly basic anion exchanger; Vionite AS-1, a slightly basic anion exchanger. All the resins studied had a reticulation degree of 8% DVB.

The internal irradiation of the resins has been made by working in columns on determined resin quantities with known radioactivity and concentration solutions.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 836
D.C. 661.183.123:539.16

СОДЕРЖАНИЕ

В. Лайбер, Д. Давид: **Селективное гидрогенирование ацетилена из фракции этан-этилен в установках по получению олефинов пиролизом нефтяных фракций**

В работе задаются целью, что бы на основание эксплуатационных данных и изучения поведения катализатора селективного гидрогенирования (конверсия) ацетилена из фракции этилен-этана, представить разработку ряда математических выражений, которые характеризовали бы каждый момент фракционирование каталических реакторов, под двойным аспектом действия и селективности. Приводится также изменение во времени, полученных величин, преследуя таким образом максимальное продление времени работы катализаторов, увеличивая экономическую эффективность технологического процесса. Рассчетные отношения были проверены данными двухлетней эксплуатации в промышленной установке.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 775
Д.К. 66.094.17:661.715.342

К. Калистру, И. Симиничану, К. Хаджиу: **К вопросу изучения процесса каталитического окисления окиси углерода водяным паром. I. Стойхиометрия и термодинамика процесса**

Устанавливаются алгебраические уравнения для массного и термического баланса, а также и уравнение термодинамического равновесия для промышленного процесса по каталитической конверсии окиси углерода водяным паром из линии аммиака.

Изучается на вычислительной машине изменение степени превращения окиси углерода, при равновесии с первичной композицией и с температурой для широких изменения этих параметров. В качестве примера использования полученных данных, авторы составили теоретический баланс массы и термический баланс и вычисляют «удельные минимальные расходы в процессе» для промышленной установки такого типа.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10. p. 785
Д.К. 66.094.3:651.993:651.53

Р. Руссу, Д. Хилохи, Г. Георге: **Изучение сформировавшихся фаз в синтезе ряда цеолитов-молекулярных сит —. III.**

В продолжение исследовании по идентификации сформировавшихся фаз в синтезе различных молекулярных сит, в заметке приводятся исследования проведенные с целью определения кристаллических и аморфных фаз которые загрязняют синтетический морденит. Констатировали таким образом, что в зависимости от условий синтеза, появляются кроме морденита: аналчим, филипсит, албит, кварц и тд. Для некоторых пород приготовили эталоны, так как сила их диффракции не идентична с силой диффракции морденита. В заключение даются кроме спектра чистого морденита и несколько характерных частей диаграмм по диффракции лучей X.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 797
Д.К. 661.183.6

Р. РУССУ, Д. ХИЛОХИ, Г. ГЕОРГЕ

Изучение сформировавшихся фаз в синтезе ряда цеолитов-молекулярных сит — .III. 797

С. ШТЕРНБЕРГ, В. ПЕТРЕСКУ

Метод по определению числа транспортов в растопленных электролитах 802

О. ФЛОАРЯ, Г. И. ЖИНЕСКУ, Д. БЭДИКА

Интенсивность передаточных операций путем применения вибраций. Система твердое тело-флюид и флюид-флюид 804

М. УРСАКЕ

Влияние структуральных факторов на сопротивление коррозии свойственной металлическим материалам 813

К. С. ПОП

Детекторная труба для хлора 818

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Н. ТОДОР

Общий взгляд на термические анализы и рекомендации по сообщению данных 822

И. ГЭНЕСКУ, Ч. ВАРХЕЛИЙ, К. ЧИРЯШЭ

Тиоцианато-хромовые комплексы в химическом анализе .XXI. 826

АЛ. ИСАИК-МАНИУ, Г. КОНСТАНТИН

Применение метода корреляции при изучении делитажа 828

Г. СТЭНЕСКУ, А. СОАРЕ

И. К. спектрофотометрическое определение содержания 2,4-динитро-6-сек, бутилфенилацетата и 2,4-динитро-6-сек, бутилфенол из 2,4-динитро-6-сек, технического бутилфенилацетата 834

М. ОЛТЕНАШУ, Л. САВА

Изучение поведения при иррадиации ионообменных смол типа Вионит .III. 836

К. МАНОЛИУ, Е. БУЛАК, К. ЖИЖОВИЧ, К. ЧОБАНУ

Определение содержания окиси никеля в никелевом-окиси никеля катализаторе на силикатовой подложке 838

С. Штернберг, В. Петреску; **Метод по определению числа трасопртов в растопленных электролитах**

Уточняется новый метод по определению числа транспортов в растопленных солях. Метод состоит в применении вместо пористой мембраны, специально изготовленной, тигеля из корундового синтера. Пористая стена тигеля играет роль отделяющей мембраны. Определили число транспортов ионов K^+ (в KCI и Pb^{2+} (в $PbCI_2$). Полученные величины $^tK+ = 0,60; 0,63$ и $^tPb^{2+} = 0,251$; 0,31 сравнимы с величинами полученными в литературе.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 802
Д.К. 66.015.23:541.135.2

О. Флоаря. И. Жинеску, Д. Бэдика: **Интенсивность передаточных операций путем применения вибраций. Система твердое тело- флюид и флюид-флюид**

В работе приводятся аспекты по передаче массы и теплоты в флюиды в нормальной циркуляции на вибрирующие твердые поверхности. Изучается интенсивность массопередачи при поглощении двуокиси углерода в вибрирующей колонке со смоченными стенками. Констатируют что режим течения пленки и характеристики вибраций влияют одновременно и взаимообразно на величину коэффициентов массопередачи, получая усиления между 100% и 384 %, для области изменения изучаемых параметров; для чисел Re константы, наблюдается наличие ряда условий по оптимальному оперированию, которое позволяет получить максимальные интенсивности.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 804
Д.К. 66.015.23/.23

М. Урсаке: **Влияние структуральных факторов на сопротивление коррозии свойственной металлическим материалам**

Приводится влияние типов структуральных составных и их распределение. В этом смысле изучают монофазные материалы, как например нержавеющие стали, указывая на связь между их структурой, механизмами и кинетикой различных типов коррозии встречающейся у них. Описывается влияние внутренних напряжений, в отношение ряда высокоупорных сталей применяемых для железобетона, с указанием дислокационного механизма коррозии, который объясняет различие в поведении сталей находящихся в различных структуральных состояниях а также и некоторые формы коррозии у латуни с холодной вытяжкой, а также и вопрос коррозии сварочных швов.

Исследуется влияние субструктуральных элементов на механизм и кинетику коррозионных процессов изучаемое конкретно на технически чистом железе в котором было получено путем термической обработки разновидность плотностей в дислокации, размерами блоков в мозаєкй и напряжение второй степени.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 813
Д.К. 669.01:620.193

Г. Стэнеску, А. Соаре: **И. К. спектрофотометрическое определение содержания 2,4-динитро-6 сек, бутил-фенил-ацетат и 2,4-динитро-6-сек, бутилфенол из 2,4 динитро 6-сек, технического бутилфенилацетата.**

Описывается И. К. спектрофотометрический метод по установлению содержания 2,4-динирто-6 сек, бутилфенилацетата и 2,4 динитро-6-сек, бутилфенола, основная посторонняя примесь из 2,4 динитро-6-сек, технического бутилфенилацетата, состоящий в измерении поглощения лент от 1792 $см^{-1}$ и 1270 $см^{-1}$, соответственно для 2,4 динитро-6-сек, бутилфенилацетата и 2,4 динитро-6-сек, бутилфенола.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 834
Д.К. 543.42.062:543.563.461

М. Олтенашу, Л. Сава: **Изучение поведения при иррадиации ионообменных смол типа Вионит.** III.

Изучали поведение при иррадиации радиациями гамма и бета выпускаемые радионуклидами в ^{32}P и ^{60}Co, следующих смол, Вионит CS—3 сильно кислотный катионообменник; Вионит AT-I сильно щелочной анионообменник; Вионит AS-I слабо щелочной анионообменник. Все изучаемые смолы имели степень ретикуляции в 8% DVB. Провели внутреннюю иррадиацию смол работая в колонках, по определенным количествам смолы, с известными растворами и концентрациями.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 836
Д.К. 661.183.123:539.16

INHALT

L. A. KOSTANDOW
Eine neue Entwicklungsetappe in der Sowjetischen Chemieindustrie 769

D. I. DIMITROFF, B. K. KUMANOWA
L. S. KOWATSCHEWA
Einfluss des Zusatzes an Isopropylalkohol auf die Oxydation des Benzols zu Phenol in der Gasphase 771

V. LAIBER, D. DAVID
Selektive katalytische Hydrierung des Azethylens in der Äthylen-Äthanfraktion in den Anlagen zur Gewinnung der Olefine durch Pyrolyse der Erdölfraktionen 775

C. RIZESCU, V. CĂNCIU, AL. CHIRIȚĂ
Synthese des n-Buthyl-Skopolammoniums (rumänisches Buscopan und Scobutil) aus Skopolammonbromhydrat 784

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. HAGIU
Beiträge zur Untersuchung des katalytischen Oxydationsprozesses des Kohlenoxyds mit Wasserdampf. I. Stœchiometrie und Thermodynamik des Prozesses 785

P. SZENTGYÖRGYI
Rückgewinnung des Nickels aus vergifteten Katalysatoren 792

R. RUSSU, D. HILOHI, G. GHEORGHE
Untersuchung der Phasen in der Synthese einiger Zeolithe – Molekularsiebe. III. 797

S. STERNBERG, V. PETRESCU
Bestimmungsmethode der Transportzahl im geschmolzenen Elektrolyt 802

O. FLOAREA, G. I. JINESCU, D. BĂDICA
Intensität der Übertragungsoperationen durch Verwendung der Schwingungen. Fest-Flüssig-und Flüssig-Flüssigsysteme 804

M. URSACHE
Einfluss der Gefügefaktoren auf die Eigenkorrosionsfetigkeit metallischer Stoffe 813

C. S. POP
Spürgerät für Chlor 818

V. Laiber, D. David: **Selektive katalytische Hydrierung des Azethylens in der Äthylen-Äthanfraktion in den Anlagen zur Gewinnung der Olefine durch Pyrolyse der Erdölfraktionen**

Aufgrund der Betriebsdaten und der Verhaltensforschung des Katalysators für selektive Hydrierung des Azetylens in der Äthylen-Äthanfraktion sollen mathematische Ausdrücke abgeleitet werden, durch die jederzeit der Betrieb des katalytischen Reaktors, sowohl vom Standpunkt der Tätigkeit als auch der Selektivität, bestimmt werden kann. Ferner wird die zeitliche Veränderung der ausgedrückten Werte dargelegt. Damit wird eine maximale Verlängerung der Betribesdauer des Katalysators und eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des technologischen Prozesses angestrebt. Die Berechnungsbeziehungen wurden an Hand von Daten, die innerhalb von zwei Jahren an einer Industrieanlage gewonnen wurden, auf ihre Gültigkeit geprüft.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 775
DK 66.094.17:661.715.342

C. Calistru, I. Siminiceanu, C. Hagiu: **Beiträge zur Untersuchung des katalytischen Oxydationsprozesses des Kohlenoxyds mit Wasserdampf. I. Stœchiometrie und Thermodynamik des Prozesses**

Es werden die algebrischen Gleichungen der Massen- und Wärmebilanz sowie die Gleichung des thermodynamischen Gleichgewichts für den Industrieprozess der katalytischen Konversion des Kohlenoxyds mit Wasserdampf in der Ammoniakstrecke dargelegt. Mit Hilfe eines Rechners wird die Veränderung des Umformungsgrades des Kohlenoxyds im Gleichgewicht der ursprünglichen Zusammensetzung und der Temperatur für breite Veränderungsbereiche dieser Parameter untersucht. Als Veranschaulichung für die Anwendung der erzielten Daten, stellen die Verfasser eine theoretische Massen- und Wärmebilanz auf und berechnen die „minimalen spezifischen Verbrauche im Prozess„ für eine Industrieanlage dieses Typs.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 785
DK 66.094.3:661.993:661.53

R. Russu, D. Hilohi, G. Gheorghe: **Untersuchung der Phasen in der Synthese einige Zeolithe — Molekularsiebe, III**

Im Zuge der Untersuchung zur Bestimmung der Phasen, die bei der Synthese verschiedener Molekularsiebe auftreten, wurde in Betracht gezogen, die kristallinen und amorphen Phasen festzulegen, die eine Verunreinigung des synthetischen Mordeniths bewirken. So wurde festgestellt, dass im Verhältni zu den Synthesebedingungen, ausser Mordenith auch Analzym, Phyllipsith, Albit, Quarz usw. auftretens. Für einige Arten wurden Standardpräparate bereitet, da ihre Beugewirkung nicht mit der des Mordeniths übereinstimmt. Abschliessend werden ausser dem Spektrum des reinen Mordeniths auch einige charakteristische Abschnitte des Beugungsdiagramms der Röntgenstrahlen wiedergegeben.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 797
DK 66.183.6

S. Sternberg, V. Petrescu: **Bestimmungsmethode der Transportzahl im geschmolzenem Elektrolyt**

Es wurde eine neue Methode zur Bestimmung der Transportzahl in geschmolzenen Salzen entwickelt. Zu diesem Zweck wurde an Stelle einer, spezial gefertigten porösen Membrane, ein Tiegel aus Sinterkorund verwendet. Die poröse Tiegelwand übernimmt die Rolle der Trennmembrane. Die Transportzahlen der Ionen K^+ (in KCl) und PB^{2+} (in $PbCl_2$) wurden bestimmt. Die erzielten Werte $t_{K^+}=0{,}60:0{,}63$ und $t_{pb^{+2}}=0{,}251;\ 0{,}31$ sind mit den, in der Fachliteratur angeführten Werten vergleichbar.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 802
DK 66.015.23:541.135.2

O. Floarea, G. I. Jinescu, D. Bădica: **Intensität der Übertragungsoperationen durch Verwendung der Schwingungen. Fest-Flüssig- und Flüssig-Flüssigsysteme**

Die Verfasser behandeln Aspekte der Massen- und Wärmeübertragung in Flüssigkeiten bei normaler Strömung auf schwingenden festen Flächen. Es wird die Intensität der Massenübertragung bei der Absorbtion des Kohlendioxyds in einer schwingenden Kolonne mit befeuchteten Wänden untersucht. Es wird die Feststellung gemacht, dass die Strömungsweise des Films und die Kenndaten der Schwingung, gleichzeitig und wechselseitig den Wert der Massenübertragungskoeffizienten beeinflussen. Eine Intensivierung von 100% und 384% wird für den Veränderungsbereich der untersuchten Parameter erzielt. Bei den konstanten Re – Zahlen ist das Vorhandensein optimaler Bedingungen für Schwingungsoperationen, die eine maximale Intensivierung ermöglichen, festgestellt.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 804
DK 66.015.23/.24

ANALYTISCHE CHEMIE

D. N. TODOR
Überblick über die thermischen Analysen und Empfehlungen für die Datenübermittelung 822

I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI, C. CIREAŞĂ
Chromthiozyanatverbindungen in der chemischen Analyse. XXI 826

AL. ISAIC-MANIU, GH. CONSTANTIN
Anwendung der Korrelationsmethode beim Delitage-Studium 828

G. STĂNESCU, A. SOARE
Spektrophotometrische Infrarotbestimmung des Gehalts an 2,4-Dinitro-6-sekundär-Buthylphenylazetat und 2,4-Dinitro-6-sekundär Bythylphenol in 2,4-Dinitro-6-sekundäres technisches Buthylphenylazetat 834

M. OLTENAŞU, L. SAVA
Untersuchung des Verhaltens der Ionenaustauschharze, typ Vionit, gegenüber Bestrahlungen .III. 836

C. MANOLIU, E. BULAC, C. JIJOVICI, C. CIOBANU
Bestimmung des Gehalts an Nickeloxyd in einem Nickel-Nickeloxydkatalysator auf Silikatträger 838

L. A. KOSTANDOV
Une nouvelle étape de développement de l'industrie chimique de l'U.R.S.S. 769

D. I. DIMITROV, B. K. KUMANOVA, L. S. KOVACEVA
L'influence des adjonctions d'alcool isopropylique sur l'oxydation du benzène au phénol en phase gazeuse 717

V. LAIBER, D. DAVID
L'hydrogénation catalytique sélective de l'acétylène de la fraction éthane-éthylène dans les installations d'obtention des oléfines de la pyrolyse des fractions pétrolières 775

C. RIZESCU, V. CĂNCIU. AL. CHIRIŢĂ,
Synthèse du bromide n-butyle-scopolammonium(buscopane, scobutyle) au bromhydratede scopolamine roumaine 784

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. HAGIU
Contributions à l'étude du processus d'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone aux vapeurs d'eau. I. La stoechiométrie et la thermodynamique du processus 785

P. SZENTGYÖRGYI
Récupération du nickel des catalyseurs empoisonnés 792

M. Ursache: **Einfluss der Gefügefaktoren auf die Eigenkorrosionsfestigkeit metallicher Stoffe**

Es wird der Einfluss der Gefügebestandteiltypen und deren Verteilung dargelegt. In diesem Sinne werden einphasige Stoffe, wie Edelstähle untersucht und die Beziehung zwischen ihrem Gefüge und der Wirkung und Kinetik verschiedener, in dieser Hinsicht anzutreffenden Korrosionsarten dargelegt. Der Verfasser erörtert den Einfluss der inneren Spannungen in bezug auf einige hochfeste Stähle für Betonbewehrungen und beschreibt einen Verdrängungsvorgang der Korrosion, der das unterschiedliche Verhalten von Stählen mit verschiedenem Gefügezustand, einige Formen der Korrosion bei kaltgezogenem Messing sowie Probleme der Korrosion an Schweissnähten erklärt. Es wird der Einfluss der Untergefügeelemente auf den Verlauf und die Kinetik der Korrosionsprozesse an reinem technischem Eisen untersucht, das verschiedenen Wärmebehandlungen ausgesetzt wurde.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 813
DK 669.01:620.193

G. Stănescu, A. Soare: **Spektrophotometrische Infrarotbestimmung des Gehalts an 2,4-Dinitro-6-sekundär-Buthylphenylazetat und 2,4-Dinitro-6-sekundär-Buthylphenol in 2,4-Dintro-6-sekundäres technisches Buthylphenylazetat**

Es wird ein spektrophotometrisches Infrarotverfahren zur Bestimmung des Gehalts an 2,4-Dinitro-6 sekundär-Buthylphenylazetat und 2,4-Dinitro-6-sekundär-Buthylphenol beschrieben, der hauptsächlichen Verunreinigung in 2,4-Dinitro-6-sekundärem technischem Buthylpenylazetat. Das Verfahren beruht auf der Messung der Absorbanz in den Bändern von 1792 cm^{-1} bis 1270 cm^{-1} bzw. für 2,4-Dinitro-6--sekundär-Buthylphenylazetat und 2,4-Dinitro-sekundär-Buthylphenol.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 834
DK 543.42.062:547.563.461

M. Oltenaşu, L. Sava: **Untersuchung des Verhaltens der Ionenaustauschharze, Typ Vionit, gegenüber Bestrahlungen, III**

Folgenede Typen von Harzen wurden auf ihr Verhalten gegenüber Bestrahlungen mit Gammastrahlen, die von den Radionukliden ^{32}P und ^{60}Co ausgesandt wurden untersucht: Vionit CS-3, ein stark sauerer Kationenaustauscher; Vionit AT-1, ein stark basischer Anionenaustauscher und Vionit AS-1, ein schwach basischer Anionenaustauscher. Alle untersuchten Harze weisen einen Vernetzungsgrad von 8% DVB auf. Die Innenbestrahlung der Harze erfolgte in Kolonnen, an bestimmten Harzmengen, mit Lösungen von bekannter Radioaktivität und Konzentration.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 836
D.K. 661.183.123:531.16

SOMMAIRE

V. Laiber, D. David: **L'hydrogénation catalytique sélective de l'acétylène de la fraction éthane-éthylène dans les installations d'obtention des oléflnes de la pyrolyse des fractions pétrolières**

Sur la base des données d'exploitation et de l'étude du comportement du catalyseur d'hydrogénation sélective (conversion) de l'acétylène de la fraction éthylène-éthane, l'article se propose de présenter l'élaboration de certaines expressions mathématiques, capables de caractériser, à tout moment, le fonctionnement des réacteurs catalytiques, sous le double aspect de l'activité et de la sélectivité. On présente également la variation dans le temps des grandeurs exprimées. en vue d'accroître au maximum la durée de fonctionnement des catalyseurs et l'efficience économique du processus technologique. Les relations de calcul ont été vérifiées avec les données obtenues durant deux années d'exploitation d'une installation industrielle.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 775
C.D. 66.094.17:661.715.342

C. Calistru, I. Siminiceanu, C. Hagiu: **Contributions à l'étude du processus d'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone aux vapeurs d'eau I. La stoechiométrie et la thermodynamique du processus**

On établit les équations algébriques de bilan de masse et thermique, ainsi que l'équation de l'équilibre thermodynamique pour le processus industriel de conversion catalytique de l'oxyde de carbone aux vapeurs d'eau de la ligne d'ammoniac.
On étudie sur un calculateur la variation du degré de transformation de l'oxyde de carbone à l'équilibre avec la composition initiale et la température pour de larges intervalles de variation de ces paramètres. Comme exemple d'utilisation des données obtenues, les auteurs dressent le bilan théorique de masse et thermique et calculent „les consommations spécifiques minimums dans le processus„ pour une installation industrielle de ce type.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 785
C.D. 66.094.3:661.993.661.53

R. RUSSU, D. HILOHI G. GHEORGHE

Etude des phases formées dans la synthèse de certains zéolites- tamis moléculaires. III **797**

S. STERNBERG, V. PETRESCU

Une méthode pour la détermination du nombre de transport dans les électrolytes fondus **802**

O. FLOAREA, G. I. JINESCU D. BĂDICA

L'intensité des opérations de transfert par l'utilisation des vibrations. Systèmes solide-fluide et fluide-fluide **804**

M. URSACHE

L'influence des facteurs structuraux sur la propre résistance à la corrosion des matériaux métalliques. **813**

C. S. POP

Tube détecteur pour chlore **818**

CHIMIE ANALYTIQUE

D. N. TODOR

Vue d'ensemble sur les analyses thermiques et recommandations pour la communication des données. **822**

I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI, C. CIREAŞĂ

Complexes thiocyanato-chromiques dans l'analyse chimique. XXI. **826**

AL. ISAIC-MANIU, GH. CONSTANTIN

L'utilisation de la méthode de la corrélation dans l'étude du délitage **828**

G. STĂNESCU, A. SOARE

Détermination spectrophotométrique en I. R. de la teneur en 2,4-dinitro-6-sec, butylphénylacétate et 2,4-dinitro-6-sec, butylphénol du 2,4 dinitro-6-sec, butylphénileacétate technique **834**

M. OLTEANAŞU, L. SAVA:

Etude sur le comportement à l'irradiation des résines échangeurs d'ions du type vionite. III **836**

C. MANOLIU, E. BULAC, C. JIJOVICI, C. CIOBANU

Détermination de la teneur en oxyde de nickel d'un catalyseur de nickel—oxyde de nickel sur support de silicate **838**

R. Russu, D. Hilohi, G. Gheorghe: **Etude des phases formées dans la synthèse de certains zéolites-tamis moléculaires. III.**

Faisant suite aux recherches visant à identifier les phases formées à la synthèse des différents tamis moléculaires, la note présente les investigations effectuées en vue de déterminer les phases cristallines et amorphes qui impurifient le mordénite synthétique. On a constaté ainsi qu'en fonction de sconditions de synthèse,apparaissent à côté du mordénite: l'analcim, le filipsite, l'albite, le quartz etc.Pour certaines espèces, on a préparé des étalons, car leur puissance de diffraction n'est pas identique à celle du mordénite. Dans la partie finale, on donne à part le spectre du mordénite pur, que'ques portions caractéristiques de diagrammes de diffraction des rayons X.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 797
C.D. 661.183.6

S. Sternberg, V. Petrescu: **Une méthode pour la détermination du nombre de transport dans les électrolytes fondus**

On met au point une méthode nouvelle pour déterminer le nombre de transport dans les sels fondus. La méthode consiste dans l'utilisation à la place d'une membrane poreuse, confectionnée spécialement, d'un creuset de sinter corundum. La parois poreuse du creuset joue le rôle de membrane séparatrice. On a déterminé les nombres de transport des ions K^+ (dans KCl) et Pb^{+2} (dans $PbCl_2$). Les valeurs obtenues $t_{K^+} = 0{,}60$; 0,63 et $t_{Pb^{2+}} = 0{,}251$; 0,31 sont comparables aux valeurs obtenues en littérature.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10. p. 802
C.D. 66.015.23:541.135.2

O. Floarea, G. I. Iinescu D. Bădica: **L'intensité des opérations de transfert par l'utilisation des vibrations. Systèmes solide-fiuide et fiuide-fiuide**

On présente des aspects concernant le transfert de masse et de chaleur dans des fluides à circulation normale sur des surfaces solides vibrées. On étudie l'intensité du transfert de masse vibrée à l'absorption du bioxyde de carbone dans une colonne aux parois mouillées. On constate que le régime d'écoulemenr du film et les caractéristiques de la vibration influencent de façon simultanée et interdépendante la valeut des coefficients de transfert de masse et que l'on obtient des intensifications entre 100% et 384% pour le domaine de variation des paramètres étudiés à des nombres Re constants, on observe l'existence de certaines conditions d'opération vibrationnelle optimums, ce qui permet d'obtenir des intensifications maximums.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 804
C.D. 66.015.23/.24

M. Ursache: **L'influence des facteurs structuraux sur la propre résistance à la corrosion des matériaux métalliques**

On présente l'influence des types de constituants structuraux et leur distribution. A cet effet, on étudie des matériaux monophasiques tels que les aciers inoxydables et on présente le lien qui existe entre leur structure et les mécanismes et la cinétique des différents types de corrosion rencontrés chez ceux-ci. On explique l'influence des tensions internes avec références à certains aciers hautement résistants, utilisés pour l'armature du béton et on présente un mécanisme dislocationnel de la corrosion, qui explique les différences de comportement des aciers se trouvant dans différents états structuraux, certaines formes de corrosion chez les laitons amboutissés à froid, ainsi que le problème de la corrosion des joints soudés. On mentionne aussi l'influence des éléments substructuraux sur les mécanismes et la cinétique des processus de corrosion, étudiée de façon concrète sur du fer techniquement pur, dans lequel il a été réalisé par traitement technique une variété de densités dans les dislocations, de dimensions de blocs en mosaïque et de tensions de l'ordre deux.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 813
C.D. 669.01: 630.193

G. Stănescu, A. Soare: **Détermination spectrophotométrique en I.R. de la teneur en 2,4-dinitro 6-sec, butylphénylacétate et 2,4-dinitro-6-sec, butylphénol du 2,4 dinitro-6-sec, butylphénileacétate technique**

On décrit une méthode spectrophotométrique en I.R. pour établir la teneur en 2,4 dinitro-6-sec, butylphénylacétate et 2,4 dinitro-6-sec, butylphénol, la principale impureté du 2,4-dinitro-6-sec, le butylphénilacétate technique. La méthode consiste à mesurer l'absorbance des bandes de 1792 cm^{-1} et 1270 cm^{-2} pour le 2,4 dinitro-6-sec, le butylphénylacétate et le 2,4 dinitro-6-sec butylphénol.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 834
C.D. 543,42.062: 547.563.461

M. Oltenaşu, L Sava: **Etude sur le comportement à l'irradiation des résines échangeurs d'ions du type vionite. III.**

On a étudié le comportement à l'irradiation aux rayons gamma et bêta émis par des radionuclides de ^{32}P et ^{60}Co des types de résines suivants: Vionite CS-3 échangeur de cations fortement acide; Vionite AT-1 échangeur d'anions fortement basique; Vionite AS-1 échangeur d'anions faiblement basique. Toutes les résines étudiées ont eu un degré de réticulation de 8% DVB. On a effectué l'irradiation interne des résines en travaillant en colonnes, sur des quantités de résine déterminées, avec des solutions de radioactivité et de concentration connues.

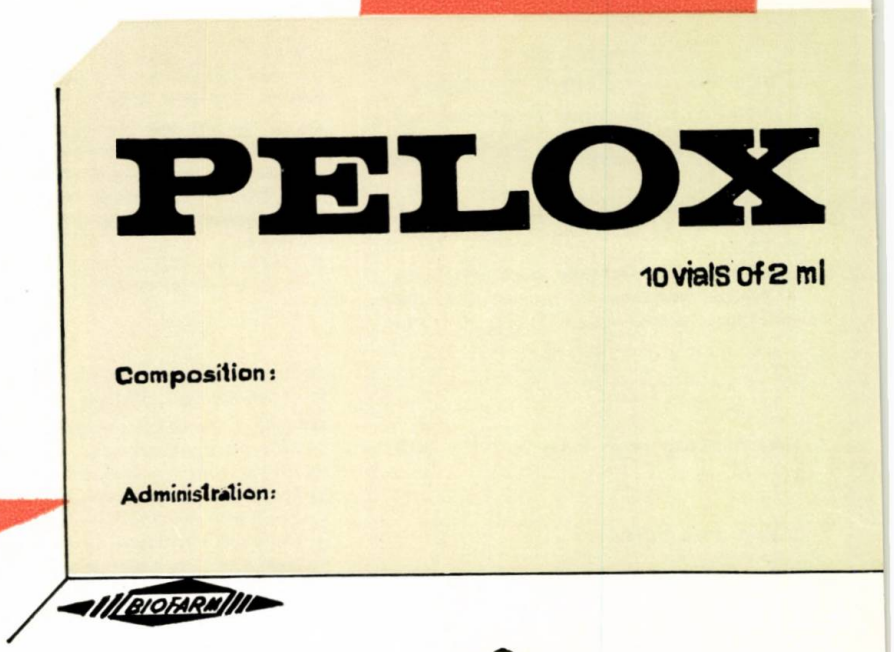
Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 10, p. 836
C.D. 661.183.123:539.16

PELOX

produs original românesc fabricat de „BIOFARM BUCUREȘTI"

PELOX este un extract lichid din nămol, preparat printr-un procedeu original, astfel încît conținutul în substanțe anorganice (clor, sodiu, potasiu, calciu, magneziu, brom) și organice se menține foarte apropiat de cel al soluției naturale de nămol. Acțiune farmaco-terapeutică — Pelox are acțiune antiinflamatorie, antialergică, decontracturantă), decongestivă și biotrofică stimulatoare.

INDICAȚII: În fazele subacute, dar mai ales în fazele cronice degenerative, ale afecțiunilor reumatismale (artroze ale membrelor, discopatii și spondiloze cu lombosciatalgii, spondilită anchilopoetică între pusee, reumatism neuroatrofic, forme algodistrofice, reumatism abarticular).
CONTRAINDICAȚII: Reumatism poliarticular acut și cardioarticular.
MOD DE ADMINISTRARE: Preparatul se administrează în injecții intramusculare, intragluteal sau „locodolenti", în formă de infiltrații (periarticular, paravertebral), ionizări și ultrasonoforeză.
În primele 2—3 zile se injectează cîte 1—2 ml., apoi doza se mărește progresiv pînă la 5 ml. (injecțiile se fac zilnic). Durata unei serii de tratament este de 15—30 de zile. Tratamentul trebuie strict individualizat și se face numai sub control medical. PELOX poate fi administrat singur sau asociat cu medicația uzuală.
FENOMENE SECUNDARE: Toleranța locală a preparatului este foarte bună. În procesele inflamatorii (în special în spondilita anchilopoetică) se poate constata în primele 10 zile de tratament cefalee, ușoară hipertermie, amețeli, creșterea V.S.H. și exacerbarea durerilor. De obicei aceste reacții se observă după doze ce depășesc 4 ml. și care dispar rapid după diminuarea posologiei.



PREZENTARE: Cutii cu 10 fiole de 2 ml
Ambalaje clinice cu 100 fiole de 2 ml

CONSERVARE: La temperatura camerei, la adăpost de lumină.

L. A. Kostandov
Ministrul industriei chimice a U.R.S.S.

O NOUĂ ETAPĂ DE DEZVOLTARE A INDUSTRIEI CHIMICE SOVIETICE

Industria chimică a U.R.S.S. constituie unul dintre sectoarele principale și ocupă, pe drept, o poziție-cheie în dezvoltarea economiei naționale.

Partidul comunist și guvernul sovietic au acordat întotdeauna o atenție deosebită dezvoltării industriei chimice naționale. Ritmuri rapide de dezvoltare a acesteia au fost prevăzute deja anterior, în cadrul planului GOELRO. Aceste ritmuri ridicate au fost menținute și în anii următori.

Drept urmare, în U.R.S.S. a fost realizată o industrie chimică multilaterală, puternică, dotată cu cea mai modernă tehnică, ocupînd locul al doilea în lume, în ceea ce privește producția globală. În prezent, întreprinderile chimice din țară produc într-o zi, de cinci ori mai mult decît în tot anul 1922.

Despre dimensiunile și ritmurile de dezvoltare ale industriei chimice sovietice vorbește, de pildă, faptul că, numai în ultimii șapte ani, în U.R.S.S. au fost construite și date în exploatare peste două mii cinci sute de mari întreprinderi și fabrici chimice.

Cel de al nouălea plan cincinal actual constituie o etapă nouă de dezvoltare în continuare a industriei chimice. Sarcina cea mai importantă prevăzută în cel de al nouălea plan cincinal al economiei naționale, de către Congresul al XXIV-lea al P.C.U.S., este asigurarea continuă a creșterii bunăstării populației. La îndeplinirea acesteia, rolul principal revine chimiștilor. Un volum deosebit de important de lucru urmează să fie făcut de către chimiștii sovietici, pentru creșterea producției necesare intensificării continue a producției agricole.

În anul 1975, producția de îngrășăminte minerale în U.R.S.S. va ajunge la 90 mil. t, ceea ce reprezintă o depășire cu 60% a producției din anul 1970. Totodată, îngrășămintele concentrate și complexe reprezintă aproximativ 80% din producția totală de îngrășăminte.

Producția de substanțe chimice pentru protecția plantelor va crește, în cincinal mai mult de 1,5 ori. Către anul 1975 vor fi produse peste 60 de tipuri diferite din acestea, jumătate din ele fiind preparate noi.

Este prevăzută în cincinal creșterea considerabilă a producției, lărgirea sortimentului și îmbunătățirea calității materialelor plastice și a rășinilor sintetice. În timp ce industria chimică din U.R.S.S. se dezvoltă cu ritmul mediu mai mare de 12%, producția materialelor plastice crește anual cu peste 15%. Totodată, direcția principală în producerea de materiale plastice este dezvoltarea celor mai progresive tipuri de materiale plastice de polimerizare în principal, de poliolefine.

În mod special crește și producția de fibre chimice. În anul 1975, este planificată prelucrarea a 1 065 mii t fibre, ceea ce reprezintă de 1,7 ori mai mult decît în anul 1970. Trebuie, de asemenea, menționat că, printre fibrele chimice, cele sintetice ocupă locul principal.

Și alte ramuri ale industriei chimice se dezvoltă cu aceleași ritmuri ridicate.

Progresul chimiei are urmări folositoare asupra diferitelor aspecte ale vieții oamenilor. În anii cincinalului, producția mărfurilor chimice pentru activități culturale curente și pentru uzul casnic va crește de două ori, reprezentînd, ca valoare, peste 1,6 miliarde ruble.

Deși programul de dezvoltare rapidă a industriei chimice este complex și de mari dimensiuni, sarcinile de plan ale celui de al 9-lea plan cincinal se îndeplinesc cu succes. Numai în doi ani industria chimică a realizat o producție egală cu cea realizată în cel de al 7-lea plan cincinal.

În anii 1971—1972, producția de îngrășăminte minerale a crescut cu peste 10 mil. t, producția de fibre chimice cu 123 mii t, cea a materialelor plastice și a rășinilor sintetice cu 341 mii t. Volumul producției de mărfuri chimice destinate activității culturale și de uz casnic s-a majorat la 250 mil. ruble.

Toate realizările industriei chimice, în etapa actuală a dezvoltării sale, nu ar fi fost posibile fără progresul tehnic, fără ridicarea continuă a eficienței producției. Influențînd progresul tehnic al întregii economii naționale. ramura noastră se dezvoltă după legile proprii.

Posibilitățile largi pentru reorganizarea fundamentală a metodelor de producție, introducerea tehnologiei progresive, a aparaturii cu înaltă productivitate și a automaticii au asigurat succesele științei sovietice.

Organizațiile de cercetare din U.R.S.S. realizează lucrări de mare perspectivă, în vederea introducerii proceselor chimice în plasmă și cu radiații, — sintezei chimiconucleare, tehnicii laserului, catalizei

omogene. Succese deosebite au fost obținute în domeniul modelării matematice a proceselor chimice și elaborării unui sistem de conducere automată a producției.

Una dintre direcțiile principale ale progresului tehnic în producție este mărirea capacității specifice a agregatelor. Ca o condiție prealabilă pentru aceasta este gradul ridicat de concentrare al industriei chimice în U.R.S.S. și existența unor mari întreprinderi.

În anul 1973, a început construcția instalației mari de amoniac, cu capacitatea de 400 mii t/an, la Combinatul chimic din Nevinomîsk.

A fost pusă în funcțiune și lucrează satisfăcător o mare instalație de acid sulfuric, cu capacitatea de 360 mii t, la uzina chimică din Uvarovsk.

În anul curent, la Combinatul chimic din Polotsk urmează a fi dată în exploatare instalația de polietilenă de joasă densitate, cu capacitatea unei linii de 50 mii t/an. Noi instalații de mari capacități se construiesc și la alte uzine chimice.

Despre eficiența introducerii noilor capacități se poate judeca, de pildă, după exemplul Combinatului chimic de la Nevinomîsk. O singură instalație pusă în funcțiune aici permite să se obțină atîta amoniac cît s-a obținut în întreaga industrie a țării în anul 1948. Totodată, pe lîngă economii importante la investiții, se reduc considerabil cheltuielile pentru energie electrică, abur și apă, iar productivitatea muncii în noua instalație crește aproape de zece ori.

Traducerea în viață a programului Partidului Comunist al Uniunii Sovietice, de dezvoltare rapidă a industriei chimice, menționat anterior, este rezultatul efortului intens al chimiștilor sovietici, inițiativei și măiestriei lor creatoare.

Absolut în toate întreprinderile industriei chimice s-a dezvoltat întrecerea socialistă, pentru îndeplinirea înainte de termen a sarcinilor de plan ale cincinalului și pentru ridicarea continuă a eficienței producției.

Drept urmare, numai în timpul a cinci luni ale anului curent economia națională a U.R.S.S. a obținut, peste plan, peste 500 mii t îngrășăminte minerale, aproximativ 3 mii t substanțe chimice pentru protecția plantelor, 12 mii t materiale plastice, 3 mii t fibre chimice și, de asemenea, o cantitate importantă de alte produse chimice.

La întrecerea pentru terminarea construcției și punerea în funcțiune a noilor capacități, s-au alăturat chimiștilor, constructorii și constructorii de mașini.

Sporind în mod constant ritmurile de dezvoltare ale industriei chimice, U.R.S.S. colaborează strîns în acest domeniu cu celelalte țări socialiste. O etapă nouă de dezvoltare și consolidare a unei astfel de colaborări reciproc avantajoase este programul integrării economice socialiste, adoptat la cea de a XXV-a sesiune a Consiliului de ajutor economic reciproc.

O importanță deosebită pentru realizarea acestui program va avea dezvoltarea continuă a contactelor științifice și de producție între chimiștii sovietici și români.

Lucrătorii industriei chimice din aceste două țări sînt legați, însă, de mult timp, prin relații de prietenie și tovărășie. Printre altele, specialiștii sovietici au acordat ajutor pentru punerea la punct a producției de perclorvinil la Combinatul din Borzești și îmbunătățirea calității cordului, produs la Combinatul din Brăila. Au fost livrate din U.R.S.S. în România utilaje pentru o serie de uzine chimice. La rîndul lor, chimiștii români au livrat în U.R.S.S. importante produse chimice. De curînd, au avut loc la Moscova tratative cu ministrul industriei chimice al R. S. România, tovarășul Mihail Florescu, în cursul cărora s-a ajuns la un acord privind construirea în România a unor capacități suplimentare de clor, sodă caustică și produse organice clorurate, ținînd seama de necesarul în aceste produse a tuturor țărilor membre ale CAER. Au fost examinate, de asemenea, perspectivele organizării producției și a livrărilor reciproce pe scară largă de produse chimice, pe perioada pînă în anul 1990.

Fără îndoială, că întărirea colaborării sovieto-române în domeniul chimiei, ca și în toate celelalte domenii ale economiei, constituie o condiție importantă pentru ridicarea nivelului de trai al popoarelor noastre, creșterea rolului țărilor socialiste în producția industrială mondială, dezvoltarea economiei țărilor socialismului.

Sesiunea a XXVII-a a Consiliului de ajutor economic reciproc, care a avut loc în luna iunie a.c., făcînd bilanțul activității desfășurate, a constatat cu satisfacție că politica activă de pace a țărilor membre ale CAER creează condițiile pentru dezvoltarea continuă a legăturilor economice și științifice reciproc avantajoase între state cu structuri sociale și economice diferite.

În prezent, nici o țară, indiferent de posibilitățile de care dispune nu poate să se sprijine în dezvoltarea progresului tehnic numai pe propriile forțe, dacă dorește să nu rămînă în urmă față de alte țări din lume, mult dezvoltate din punct de vedere tehnic.

Pentru aceasta, U.R.S.S. și celelalte țări socialiste dezvoltă continuu colaborarea internațională și schimbul științific în domeniul chimiei. Numai în ultimii cinci ani schimbul de produse chimice prin comerțul exterior s-a majorat în U.R.S.S. aproape de două ori.

Sortimentul de mărfuri chimice exportate de U.R.S.S. cuprinde aproximativ zece mii de denumiri și în fiecare an acesta se completează și se reînnoiește. Se presupune că în cel de al nouălea cincinal, exportul de mărfuri chimice din U.R.S.S. va crește aproape de două ori și va reprezenta peste 2,5 miliarde ruble.

Colaborarea științifică dintre chimiștii sovietici și specialiștii străini, capătă, de asemenea, cu fiecare an, mai multă însemnătate. În aceste contacte, în continuă dezvoltare, își găsește exprimarea sa politica de pace, proprie statului sovietic, tuturor țărilor socialiste.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧ ✧

D. I. Dimitrov, B. K. Kumanova, L. S. Kovaceva*

Influența adaosurilor de alcool izopropilic asupra oxidării benzenului la fenol în fază gazoasă

Într-o lucrare anterioară s-a arătat că adaosul de alcool izopropilic în proporție de 10—20% mol față de benzen are o influență favorabilă asupra randamentului în fenol [1], obținut prin oxidarea benzenului cu aer în fază gazoasă. Cercetări efectuate asupra oxidării alcoolilor secundari în fază lichidă, la temperaturi de 70—160°C, arată că rezultă cetona respectivă și apa oxigenată [2]. Prin oxidarea fotochimică a alcoolului izopropilic, în prezența benzofenonei, alcoolul se oxidează pînă la acetonă și apă oxigenată [3]. Cu ajutorul izotopului O^{18}, s-a arătat că moleculele de oxigen trec integral în apa oxigenată formată și, în acest caz, gruparea OH alcoolică nu reacționează.

În lucrarea de față, se studiază influența diferiților factori asupra procesului de oxidare a benzenului cu aer în prezență de adaosuri de alcool izopropilic în fază gazoasă.

Oxidarea benzenului are loc în instalația descrisă în lucrarea anterioară [5]. În calitate de reactor, se folosește un tub de cuarț, iar introducerea produșilor inițiali se realizează cu ajutorul pulverizatoarelor. Un pulverizator dozează amestecul de benzen-alcool izopropilic, prezentat în prealabil, iar altul — apa bidistilată.

În oxidatul obținut, care se compune din două straturi, organic și apos, se determină spectrofotometric cantitatea de fenol obținut la $\lambda = 235$ nm în mediu alcalin. Stratul organic se analizează prin cromatografie în fază gazoasă, în scopul determinării benzenului nereacționat, fenolului și difenolului. Analiza s-a efectuat cu ajutorul cromatografiei pentru analiză în fază gazoasă „Șimadzu" — model CC_{1c} pe coloană de 70 cm lungime, umplută cu cromosorb 102 și temperatură programată.

Produsele de reacție gazoase (CO, CO_2 și hidrocarburile nesaturate) se supun analizei în aparatul Orsat, iar metanul se determină prin oxidare pînă la CO_2 și absorbția acestuia într-o soluție titrată de $Ba(OH)_2$.

Pe baza rezultatelor obținute în studiile anterioare, s-au ales următoarele condiții de lucru: oxidare în prezență de alcool izopropilic în raport de 10% mol față de benzen, raportul benzen: aer = 3:5 și raportul benzen:apă = 1:9. A prezentat interes urmărirea influenței temperaturii de oxidare asupra randamentului în fenol. Studiile s-au efectuat la temperaturile de 650, 600 și 550°C și la durate de contact diferite (τ). Rezultatele prezentate grafic (fig. 1) indică raportul dintre moli benzen, transformați în fenol și moli benzen, introduși în reacție, în funcție de durata de contact pentru trei temperaturi. Cele trei curbe trec printr-un maxim, ceea ce este caracteristic pentru produsele intermediare, categorie căreia îi aparține și fenolul. Cu micșorarea temperaturii maximele, se deplasează spre durată de contact mai mare. De exemplu, la 650°C, durata optimă de contact, la un randament în fenol este de 7,5% mol. $\tau = 1{,}75$ s; la 600°C această durată se mărește pînă la 5 s pentru un randament de fenol 5,05% mol, iar la 550°C, se ating 10 s pentru un randament de fenol 3,2% mol.

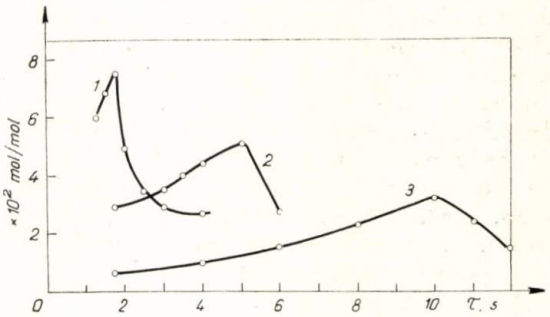


Fig. 1. Variația randamentului în fenol în funcție de durata de contact:
1 — la 650°C; *2* — la 600°C; *3* — la 550°C.

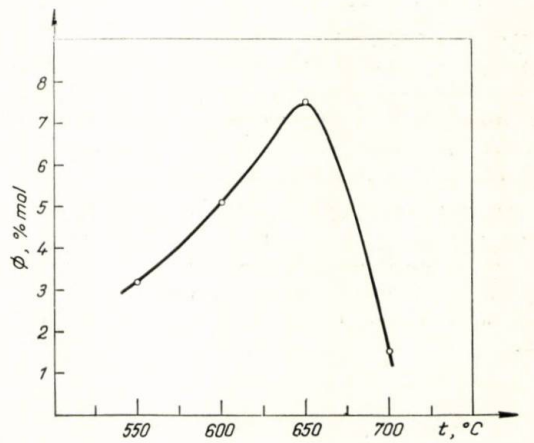


Fig. 2. Dependența randamentului în fenol de temperatura de oxidare.

* Institutul superior de chimie industrială și metalurgie, Sofia-Bulgaria

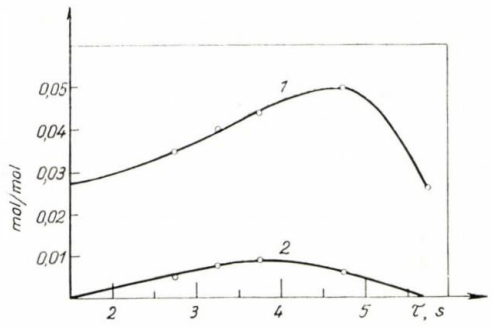


Fig. 3. Variația randamentului în difenil, comparativ cu randamentul în fenol la 600°C:
1 — randament în fenol; *2* — randament în difenil.

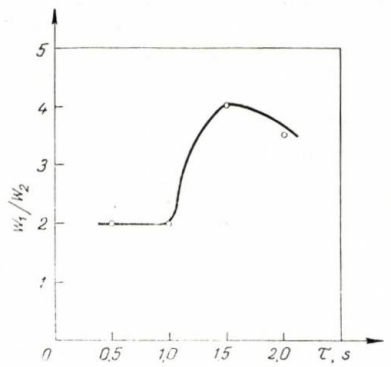


Fig. 4. Dependența raportului vitezelor de acumulare de fenol și difenil, în funcție de timp.

Dacă se ia în considerație faptul că randamentul în fenol, la 700°C, în absența adaosurilor, este numai de 2,7% mol, iar în intervalul 500—550°C este sub 1% mol, este clar că prezența alcoolului izopropilic influențează atît creșterea randamentului în fenol, cît și desfășurarea procesului la temperaturi mai joase (fig. 2).

Unul din neajunsurile oxidării benzenului în fază gazoasă constă în obținerea difenilului în cantități comparabile cu cantitatea de fenol. În afară de aceasta, în tubul de reacție se acumulează produși rășinoși. Totuși, în prezența alcoolului izopropilic, cantitatea de difenil scade brusc. De exemplu: la 650°C și $\tau = 1{,}5$ s, randamentul este de 2,3% mol, la τ 1,75 s—0,7% mol, iar pentru $\tau = 4$ s randamentul este 1% mol. (Prin randament în difenil se înțelege raportul dintre numărul de moli de benzen transformați în difenil și numărul de moli de benzen introduși în reacție, în procente). O dată cu scăderea temperaturii, se micșorează și cantitatea de difenil. Variația randamentului la 600°C, comparativ cu randamentul în fenol, este prezentată în figura 3, în care procentul cel mai mare se obține la $\tau = 4$ s (0,9% mol.). La 550°C și în intervalul $\tau = 1{,}75$ s pînă la 6 s, nu se obține difenil; la $\tau = 8$ s începe formarea acestuia în cantități neînsemnate.

Depunerea rășinii pe pereții tubului la oxidarea benzenului, în prezență de alcool izopropilic, se reduce foarte mult. La temperaturi mai joase (600 și 550°C), depunerea începe numai în cazul unei durate de contact îndelungate — pentru 600°C după 5 s, la 550°C după 6 s la 650°C, cantitatea de rășină este sub 0,100 g, iar la 600 și 550°C — pînă la 0,020 g.

Din tabela 1, în care se dă selectivitatea procesului în raport cu produsele finale la 550°C, rezultă tendința generală caracteristică pentru 3 temperaturi studiate. Cu creșterea duratei de contact, selectivitatea trece printr-un maxim. Același fenomen se referă și la gaze. Formarea difenilului și precipitarea rășinilor în reactor începe numai după aceste maxime. Selectivitatea pentru fiecare produs final se calculează sub forma unui raport procentual dintre molii de benzen, transformați în produsul corespunzător, față de cantitatea totală de moli de benzen reacționat.

Energia de activare calculată în limitele 550—650°C este egală cu 108 Kj/mol. Este interesant de remarcat faptul că energia de activare pentru reacția termică de oxidare a benzenului este 232 Kj/mol.

În figura 4 se prezintă raportul dintre vitezele de formare ale fenolului și difenilului (w_1/w_2) la oxidarea benzenului, în prezența alcoolului izopropilic, la 600°C. Raportul vitezelor de acumulare a celor doi produși pentru $\tau \to 0$ tinde către o valoare constantă, diferită de zero; aceasta arată că ambii produși se formează în două reacții care decurg paralel.

S-a studiat și influența pe care o prezintă raportul benzen : apă asupra randamentului în fenol. La 650°C și durata optimă de contact 1,75 s, acest raport a variat astfel: 1 : 3; 1 : 5; 1 : 7; 1 : 9 (ceea ce corespunde la 75, 83, 88 și 90% apă în amestecul benzen-apă). În toate încercările, cantitatea de alcool izopropilic a fost de 10% mol, iar raportul benzen : aer = 3 : 5. În figura 5, se prezintă randamentul produselor principale. Mai favorabil s-a dovedit a fi raportul benzen : apă = 1 : 9. În acest caz, se observă randamentul maxim în fenol — 7,5%. Cu creșterea cantității de

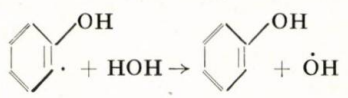
Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA OXIDAREA BENZENULUI LA 550°C ÎN PREZENȚA ALCOOLULUI IZOPROPILIC

Durata de contact τ (sec)	Randament fenol	Gradul de transformare al benzenului	Selectivitatea fenolului	Selectivitatea		
				gaze	difenil	rășini
1,75	0,73	3,3	22,5	77,5	—	—
4,00	1,03	4,9	20,9	79,0	—	—
6,00	1,49	9,2	16,2	80,9	—	2,9
8,00	2,22	19,8	11,2	81,1	2,9	4,7
10,00	3,14	22,5	13,9	83,9	0,3	1,9
11,00	4,41	25,6	9,4	74,3	1,0	15,3

apă introdusă el scade treptat (5,1% mol pentru raportul 1 : 7, 3,0% mol pentru raportul 1 : 5 şi 2,8% mol pentru raportul 1 : 9). Cea mai mică cantitate de difenil se obţine în cazul raportului 1 : 9 (fig. 5, *c. 2*). Paralel cu aceasta, micşorarea cantităţii de apă introdusă în reactor duce la creşterea cantităţii de produse gazoase. Pentru raportul benzen : apă = 1 : 9, randamentul este de 2,23% mol, iar pentru raportul 1 : 3, el creşte pînă la 36% mol (fig. 5, *c. 3*); gradul de transformare al benzenului creşte continuu cu micşorarea cantităţii de apă adaugată numai pe seama acumulării produselor secundare (fig. 5, c. *4*).

Oxidarea benzenului, în condiţiile cercetărilor noastre, poate fi privită ca rezultat a două reacţii: volumetrică şi eterogenă care decurg concomitent pe suprafaţa reactorului. Influenţa favorabilă a unei anumite cantităţi de apă, adăugată în amestecul iniţial, se pare că este condiţionată de faptul că moleculele de apă împiedică difuziunea moleculelor de benzen spre pereţii reactorului şi aceasta contribuie la reducerea atît a procesului de piroliză, cît şi a combustiei benzenului, pînă la bioxid de carbon. Diluarea mai avansată (pentru un raport mai mare de 1 : 9), totuşi, duce la micşorarea randamentului, în final, ca rezultat al posibilităţii sau de oxidare limitate. Unii autori presupun că apa participă la mecanismul de oxidare al benzenului [6]. În prezenţa vaporilor de apă, radicalul oxifenil reacţionează după ecuaţia:



ceea ce duce la formarea de fenol şi desfăşurarea, în continuare, a procesului în lanţ.

La 650°C, în condiţiile raportului benzen : apă : 1 : 9, a cantităţii de alcool izopropilic 10% mol şi a duratei de contact de 1,75 s, s-a studiat influenţa raportului benzen : aer asupra randamentului în fenol. Variaţia raportului a fost: 1 : 5; 2 : 5; 3 : 5 şi 4 : 5, iar rezultatele sînt prezentate în tabela 2.

Din rezultatele obţinute, se constată că raportul 3 : 5 este optim. În figura 6, se arată repartiţia produselor în raport cu benzenul reacţionat. Selectivitatea fiecărui produs în procente s-a calculat, raportîndu-se numărul de moli de benzen, transformat în produsul respectiv, la numărul de moli de benzen reacţionat.

Cu cît cantitatea de agent oxidant din amestec este mai mare (1 : 5 şi 2 : 5), cu atît predomină reacţia de ardere a benzenului. Pentru rapoarte mai moderate, ca, de exemplu, 3:5, randamentul în fenol trece printr-un maxim, iar cantitatea de produse secundare scade. Oxidarea amestecului de reacţie,

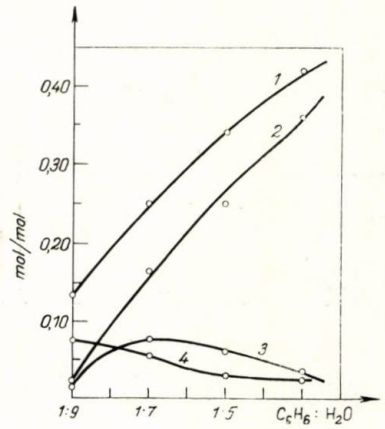


Fig. 5. Influenţa adaosului de apă asupra transformării benzenului în produse la 650°C, τ = 1,75 s:
1 — randament în fenol; *2* — randament în difenil; *3* — randament în gaze; *4* — gradul de transformare al benzenului.

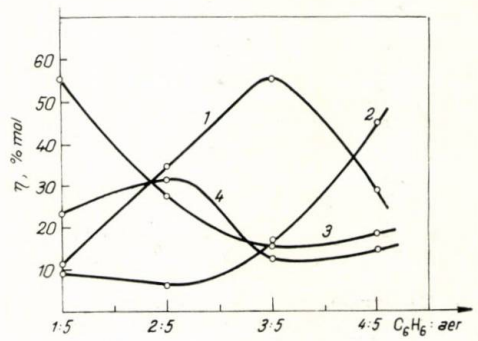


Fig. 6. Selectivitatea produselor în funcţie de raportul benzen: aer:
1 — η_i fenol; *2* — η_i răşină; *3* — η_i gaze; *4* — η_i difenil.

în care cantitatea de agent oxidant este mai mică decît în celelalte probe, (4 : 5) este legată de acumularea de produse răşinoase şi de micşorarea randamentului în fenol.

Cercetările noastre anterioare [1] ne-au permis să admitem faptul că, prin micşorarea cantităţii de alcool izopropilic adăugat sub 10% mol, randamentul în fenol creşte. În cazul condiţiilor optime stabilite de noi (t° = 650°C, τ = 1,75 s benzen-apă = 1 : 9, benzen : aer = 3 : 5), s-au efectuat probe de oxidare a amestecurilor alcoolice de benzen cu un conţinut de 4, 6, 8, 9, 10 şi 12% mol alcool izopropilic. Randamentul maxim de fenol 9,1% mol se obţine în prezenţa a 9% mol de alcool izopropilic (fig. 7). În acest caz, s-a observat selectivitatea maximă a

Tabela 2

RANDAMENTUL PRODUSELOR LA OXIDAREA BENZENULUI LA 650°C ŞI RAPORT DIFERIT: BENZEN: AER

Raport benzen : aer	Gradul de transformare a benzenului	Fenol	Randament		
			difenil	răşină	gaze
1:5	13,6	1,5	3,2	1,3	7,6
2:5	12,5	4,3	3,9	0,8	3,4
3:5	13,5	7,5	1,8	2,0	2,2
4:5	9,8	2,9	1,4	4,5	1,1

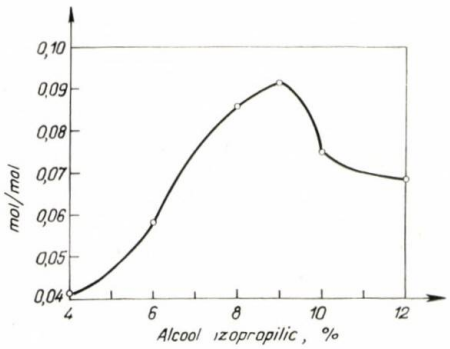
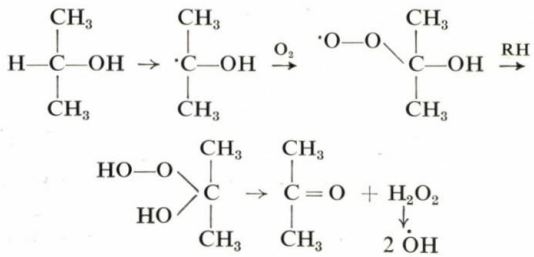


Fig. 7. Dependenţa randamentului de fenol de cantitatea de alcool izopropilic adăugat.

procesului de oxidare a benzenului, pînă la fenol, comparativ cu celelalte probe.

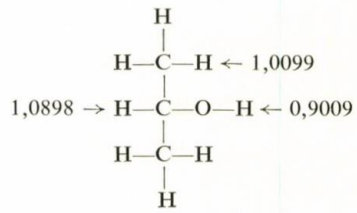
Influenţa favorabilă a alcoolului izopropilic asupra oxidării benzenului este legată, se pare, de oxidarea sa, pînă la acetonă şi apariţia apei oxigenate, sursă de radicali oxidril:



În acest caz, următoarele reacţii devin total posibile:

$$C_6H_6 + {}^{\cdot}OH \rightarrow C_6H_5OH + H^{\cdot}$$
$$C_6H_6 + {}^{\cdot}OH \rightarrow C_6H_5 + H_2O$$
$$C_6H_5^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \rightarrow C_6H_5OH$$

Drept dovadă a mecanismului expus care include formarea de radicali cu ruperea legăturii C—H şi nu a legăturii O—H, o constituie unele rezultate ale studiilor cuantic-chimic a structurii sale. Mai precis, se poate aplica indexul capacităţii de reacţie „capacitatea de delocalizare" D_r introdus de Fukui [7, 8]. Această mărime a reacţiilor radicalice este invers proporţională cu energia de activare a ruperii legăturii şi formării de radicali. Mai jos, se dă schema alcoolului izopropilic cu valorile D_r marcate ale atomilor de hidrogen corepunzători [8]:



Din schemă, se observă că valoarea maximă D_r corespunde atomului de carbon secundar. Prin urmare, ruperea acestui atom de hidrogen, cu formare de radicali $CH_3—\overset{OH}{\overset{|}{\underset{\cdot}{C}}}—CH_3$, va avea loc cu energie de activare minimă.

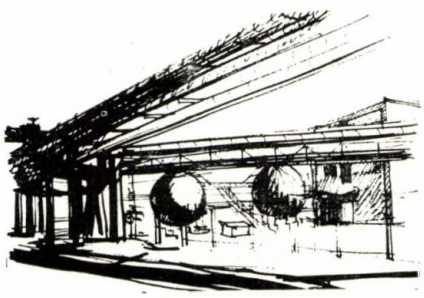
Concluzii

1. S-au studiat condiţiile de oxidare ale benzenului în fază gazoasă, în prezenţa alcoolului izopropilic. Condiţiile optime ($t^\circ = 650^\circ C$, $\tau = 1{,}75$ s, benzen-apă = 1 : 9, benzen-aer = 3 : 5, 9% mol alcool izopropilic) permit atingerea randamentului de 9,1% mol fenol.

2. Se propune chimismul probabil de influenţă a alcoolului izopropilic asupra procesului de oxidare.

Bibliografie

1. Dimitrov, D. I., Kumanova, B. K. şi Kovaceva, L. S. Compt. rend. Acad. Bulg., nr. 3, 1973.
2. * * * Patent englez 708339, 1954, Chem. Abstr. **48**, 11017, 1954.
3. Bäckström, H. J., The Svedberg Memorial, **45**, 1944; Chem Abstr., **39**, 1945, p. 1 105.
4. Brodschii, A. N., Franciuc, V. I., Alexanchin, M. M. şi Lunenok, Burmachina, V. A., Docl. A. N. U.R.S.S., **123**, nr. 117, 1958.
5. Dimitrov, D. I., Kumanova, B. K. şi Bisolnacov, N. H. FPH, nr. 7, 1973, (sub tipar).
6. Ioffe, I. I. şi Levin, Ia. S., Produşi organici intermediari şi coloranţi, GNTIHL, Moscova, 1961.
7. Fukui, K., Chimie cuantică contemporană, **1**, Izd. Mir., Moscova, 1968, p. 59.
8. Fukui, K., Kato, H., şi Yonezawa, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 442, 111, 1961, 35, 1475, 1962.



V. Laiber, şi D. David

HIDROGENAREA CATALITICĂ SELECTIVĂ A ACETILENEI DIN FRACŢIUNEA ETILENĂ-ETAN ÎN INSTALAŢIILE DE OBŢINERE A OLEFINELOR PRIN PIROLIZA FRACŢIUNILOR PETROLIERE

Etilena a devenit, în ultimul deceniu, cel mai căutat produs petrochimic de bază. Creşterea într-un ritm extrem de rapid a consumului de materiale plastice pe bază de etilenă (polietilenă), mai cu seamă pe noile pieţe ale ţărilor în curs de dezvoltare, ameliorarea continuă a calităţilor acestora şi, implicit, adaptabilitatea lor într-un număr tot mai mare de ramuri economice au atras după sine o impetuoasă dezvoltare a petrochimiei. Prin procedee tot mai ingenioase de concepţie şi control, în care calculatorul electronic a devenit indispensabil, prin diversificarea materiei prime, valorificînd hidrocarburi tot mai grele, prin găsirea unor soluţii constructive pentru instalaţii cu capacităţi de peste 400 000 t/an etilenă, s-a urmărit, încontinuu, mărirea eficienţei economice a instalaţiilor, reducerea preţului de cost. Consumul mondial de polietilenă se va dubla, în anul 1975, faţă de cel din anul 1968 [4], iar unele ţări, cum ar fi Japonia, vor consuma o cantitate de patru ori mai mare, capacităţile de producţie ale polietilenei, atingînd cifre enorme în 1975 — 4,7 mil. t. în SUA, 2,9 mil. t. în Japonia etc. [5]. Una din condiţiile utilizării etilenei pentru polimerizări este lipsa acetilenei (sub 10 p.p.m.). Indiferent de natura materiei prime supusă proceselor de piroliză sau cracare, dar în funcţie de severitatea condiţiilor, acetilena constituie aproximativ 1% vol., raportat la fracţiunea etilenă-etan, din care trebuie separată. În cazul unor cantităţi mici de acetilenă, cum este cazul în procesele de piroliză, eliminarea acetilenei se face prin hidrogenare selectivă „la rece" pe catalizator de paladiu pe suport (conversie). Acelaşi procedeu se aplică şi pentru conversia propinei şi alenei din fracţiunea C_3, atunci cînd propilena se utilizează la polimerizări şi, de asemenea, pentru eliminarea diolefinelor prin „hidrofinare" din benzina de piroliză, în vederea utilizării fracţiei aromate la obţinerea benzenului, toluenului şi xilenilor prin procedee de absorbţie în solvenţi, unde aceştia ar fi „deselectivaţi" de hidrocarburi nesaturate, faţă de care au o afinitate mai mare decît pentru hidrocarburi aromate. Toţi marii producători de instalaţii de etilenă adoptă conversia acetilenei, procedeele fiind totuşi diferite, unii efectuînd conversia cu hidrogenul conţinut în fracţia mai uşoară decît C_2 (inclusiv), cum ar fi: C. F. Braun & Co, Linde AG, alţii preferînd admisia separată a hidrogenului purificat de oxidul de carbon în fracţia C_2 demetanată, cum sînt: The M. W. Kellogg. Co, Petrocarbon Developments A.G., Stone Webster Eng, Corp, Lurgi Mineralöltechnik şi alţii [4].

Obiectul lucrării de faţă îl constituie conversia acetilenei, după cel de al doilea tip de procedeu şi are ca scop studiul principalilor parametri tehnologici ai procesului, în vederea obţinerii unor expresii matematice pentru o măsură a activităţii şi selectivităţii catalizatorului, care, în practica industrială, să stea la baza optimizării procesului.

Caracteristicile reacţiilor implicate în conversia acetilenei

Pentru prima oară, acetilena a fost hidrogenată în anul 1874, de către P. de Wilde, care a obţinut etan, trecînd-o, împreună cu hidrogenul, peste negru de platină, în schimb, peste nichel la 150°C a obţinut etilenă, etan şi răşini. Rezultate mai bune la hidrogenarea selectivă pînă la etilenă s-au obţinut pe Ni, Pd, pe kieselgur sau Pd amestecat cu Ni, Co, Cu, procedeele fiind aplicate, la vremea lor, la obţinerea industrială a dicloretanului, glicolului etc. [1]. Se menţionează, de asemenea, că excesul de hidrogen duce la formarea de produşi lichizi („ulei verde").

Acetilena are o energie liberă de formare foarte mare ($\Delta G^\circ = 50$ kcal/mol.), deci este instabilă, hidrogenarea ducînd la etilenă şi etan, ambele avînd energii libere mult mai mici. Reacţia este termodinamic posibilă şi are un efect termic exoterm. Pe lîngă acetilenă, fluxul de etilenă-etan mai conţine şi mici urme de alenă. Reacţiile principale, în acest caz, sînt:

$$C_2H_2 + H_2 \rightleftarrows C_2H_4 \quad \Delta H = -42\,700 \text{ kcal/kmol.}$$

$$C_2H_2 + 2H_2 \rightleftarrows C_2H_6 \quad \Delta H = -76\,000 \text{ kcal/kmol.}$$

$$C_3H_4 + H_2 \rightleftarrows C_3H_6 \quad \Delta H = -41\,000 \text{ kcal/kmol.}$$

Pentru calcul şi proiectare, se mai iau în considerare şi reacţiile secundare de hidrogenare ale olefinelor la parafine, cu un exces termic de circa 30 000 kcal/kmol, după schema:

a) reacţii de hidrogenare: $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ $\Delta H = -33\,000$ kcal/kmol.

b) reacţii de disproporţionare sau „autohidrogenare" (2): $2\ C_2H_4\ (g) \rightarrow C_2H_2\ (ads)$

c) reacţii de condensare de natură radicalică, ducînd la hidrocarburi nesaturate cum ar fi [3]:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2;\ CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH;$$
$$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH;$$

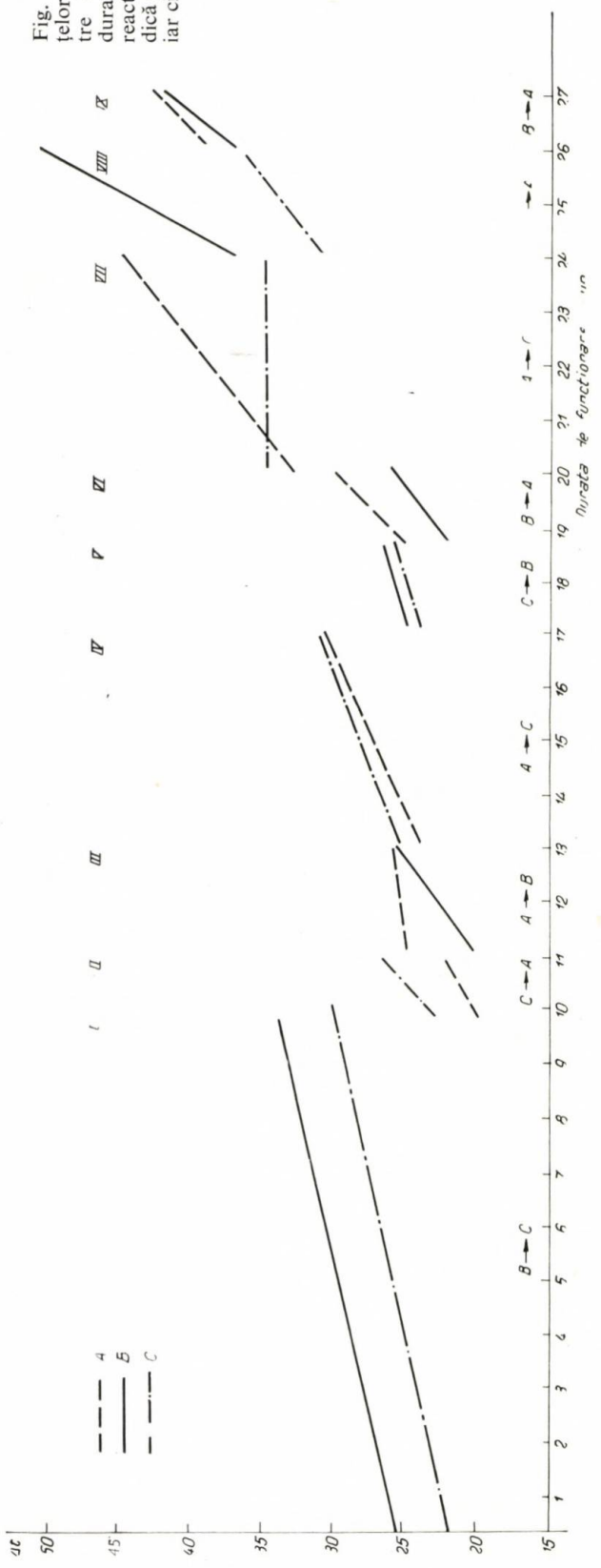


Fig. 1. Variația diferențelor de temperatură dintre intrare și ieșire cu durata de funcționare a reactoarelor. (Literele indică ordinea reactoarelor, iar cifrele romane, perioadele).

Acestea, la rîndul lor, în prezența catalizatorului și la temperaturi mai mari, pot duce, prin dehidrociclizări și izomerizări, la compușii ciclici nesaturați și aromatici din „uleiul verde".

Cantității de acetilenă, aflate în fluxul de gaze cu un exces de hidrogen dublu molar, îi corespunde o degajare calorică corespunzătoare (în condițiile de transfer termic din reactoare) unei ridicări cu circa 60°C a temperaturii gazelor efluente. S-au studiat variațiile diferențelor de temperatură dintre ieșire și intrare în reactor, temperaturile maxime atinse, precum și profilurile de temperatură din reactoare. De asemenea s-a acordat atenție influenței excesului de hidrogen asupra rezultatelor conversiei și a pierderilor de etilenă. S-a ținut cont de valoarea absolută a pierderilor de etilenă, deoarece nu în toate reacțiile, care duc la pierderi de etilenă, se consumă hidrogen.

1. Studiul parametrilor procesului

1.1. *Studiul diferențelor de temperatură*

Din datele de exploatare ale reactoarelor, s-au cules, statistic, valorile medii pe diferite perioade (săptămîni, luni) ale diferențelor de temperatură, Δt, dintre punctele de intrare și ieșire din reactor a gazelor. Reprezentarea în timp a acestor valori, pentru reactoarele din serii, s-a făcut în figura 1. Se observă o creștere a valorilor Δt pentru același reactor, atît pe parcursul unui ciclu de funcționare, cît și pe parcursul mai multor cicluri de funcționare (după mai multe regenerări). Primul fenomen corespunde „obosirii" iar al doilea, „îmbătrînirii" catalizatorului. Pe baza acestor grafice, mai rezultă, însă, că:

a) Din lipsa anumitor date de funcționare și din imposibilitatea cunoașterii anumitor legități în funcționare, între perioade lungi de funcționare, s-au intercalat și perioade scurte; o utilizare incompletă a catalizatorilor. Durata perioadelor de funcționare trebuie să scadă uniform cu numărul regenerărilor (fig. 4). După perioada V, din figura 1 reactorul s-a scos prematur din circuit, din cauza unei otrăviri rapide.

b) Din aceleași motive ca la punctul *a)*, în unele cazuri nu s-a putut menține nici Δt mai mare pe primul reactor decît pe al doilea (sau aproximativ egal), deși, întotdeauna, al doilea reactor este nou regenerat și trebuie să preia doar cantitatea rămasă neconvertită din primul reactor, care are întotdeauna o activitate mai scăzută, lucrînd de mai mult timp.

c) Δt excesiv de mari pe reactorul *B*, în perioadele VIII și IX, după o funcționare dinaintea regenerării de doar trei luni, (din care perioada VI la temperaturi joase), se datoresc, fie utilizării neuniforme a celor două reactoare, în perioada VIII (Δt foarte diferite), fie regenerării necorespunzătoare, după perioada VI.

Concluzii

— Cauzele creșterii Δt corespund celor ale obosirii, respectiv îmbătrînirii.

— Se impune întotdeauna respectarea menținerii Δt la valorile corespunzătoare fazei în care se află reactorul respectiv, (numărul regenerărilor, valoarea

Δt în perioada precedentă) și anume: Δt, la începutul perioadei a doua de funcționare (poziția 1 a reactorului în serie), trebuie să fie egală sau mai mare decît la începutul perioadei 1 (poziția 2 a reactorului în serie), iar după o regenerare, Δt trebuie să aibă o valoare intermediară, dar în orice caz sub cea de la sfîrșitul perioadei dinaintea regenerării.

— Prin evoluția acestor date, se poate aprecia durata de funcționare a reactorului.

— Din graficul din figura 2, rezultă că, în aceeași perioadă de timp, dacă se mențin duratele raționale de funcționare, se reduce numărul regenerărilor și, implicit, eficiența și durata totală de viață a catalizatorilor ar crește considerabil.

1.2. *Studiul variațiilor temperaturilor maxime de lucru*

Temperaturile maxime, t_{max},din reactoare, s-au calculat, de asemenea, prin mediere. Creșterea lor, așa cum rezultă din figura 3 este normală, ținînd cont de necesitatea măririi continue a lor la intrarea gazelor în reactoare, pentru a acoperi necesarul crescînd de energie de activare a chimiosorbției, cu scăderea în timp a activității catalizatorului. Pentru ca pe o suprafață micșorată (de depuneri, cocsări, pierderi de metal) să reacționeze același număr de molecule în același timp (viteza lineară a gazului rămînînd aceeași), este necesară o viteză mai mare a procesului catalitic, respectiv a fazei ei determinate de viteză, a chimiosorbției, prin mărirea, așa cum s-a arătat, a energiei (termice în acest caz) fluxului de gaze. De menționat că, exceptînd foarte puține cazuri, temperatura maximă este întotdeauna cea din ultimul strat sau cea de la ieșirea din reactor. Ținînd cont de creșterea Δt, rezultă că t_{max} va crește mai repede decît temperatura de intrare în reactor (fig. 5). Din reprezentarea variațiilor în timp a t_{max} (fig. 3), rezultă următoarele:

— În toate cazurile, temperatura maximă se găsește în primul reactor, deoarece acesta trebuie să compenseze activitatea mai scăzută a catalizatorului care se află în cea de a doua sa perioadă de funcționare.

— Întotdeauna creșterea t_{max} pe al doilea reactor este mai mare, explicabilă prin sarcina crescîndă a

Fig. 2. Schema ideală pentru variația în timp a lui Δt.

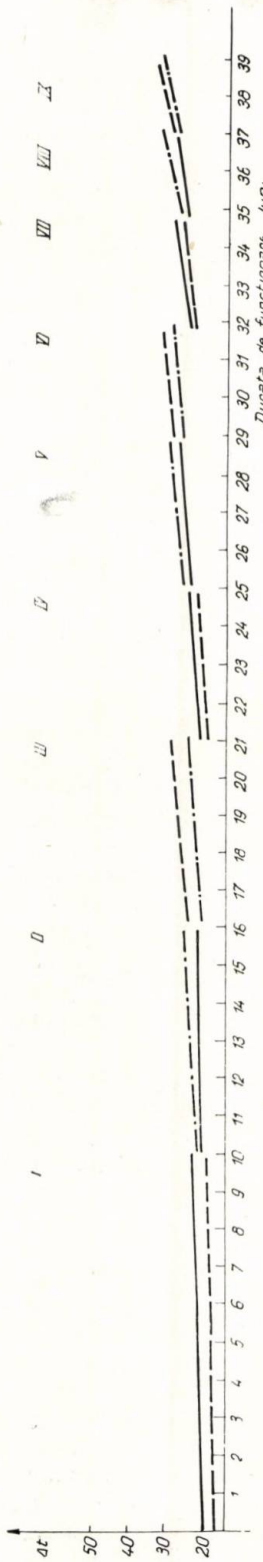
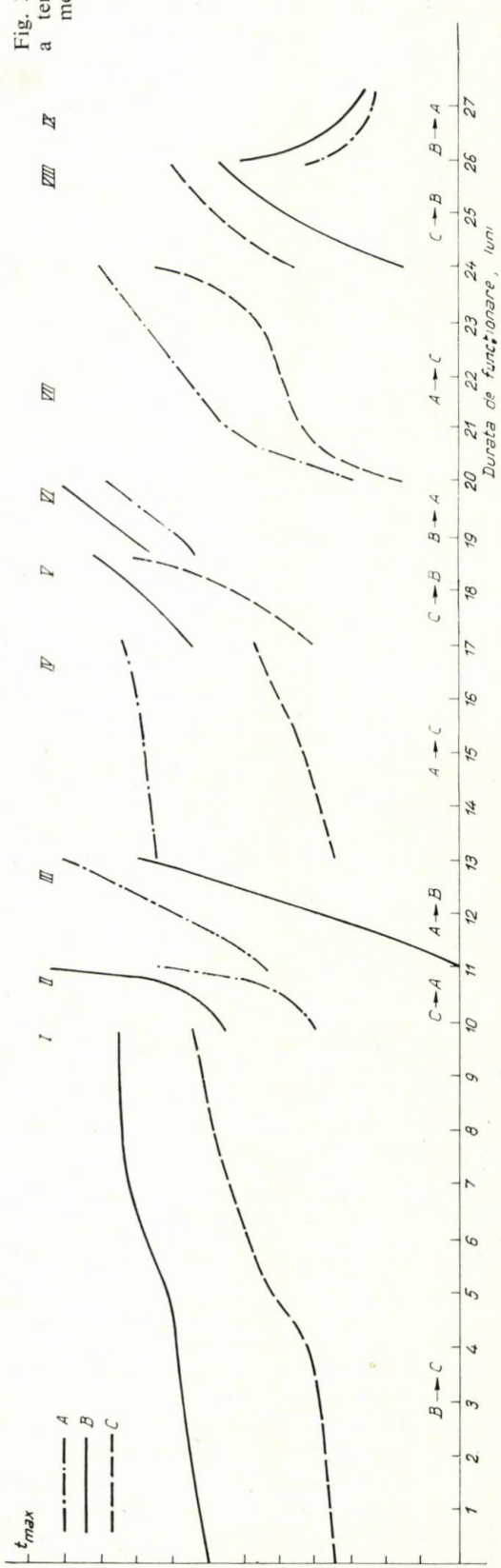
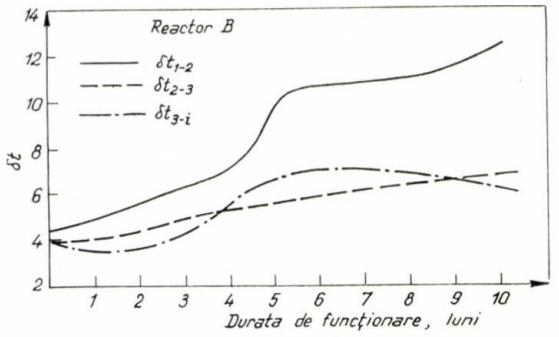


Fig. 3. Variația în timp a temperaturilor maxime din reactoare.





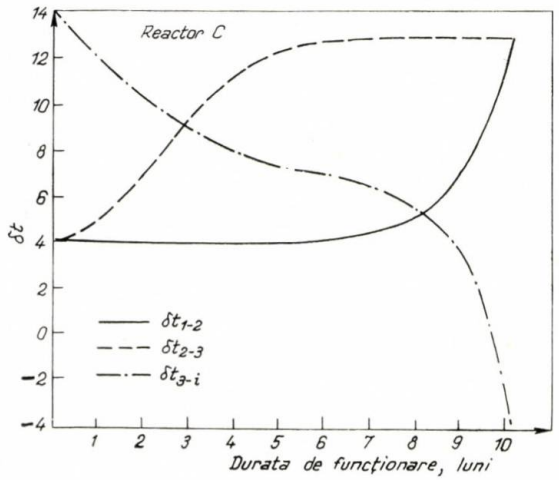


Fig. 4. Variația în timp a diferențelor de temperatură dintre straturile de catalizator.

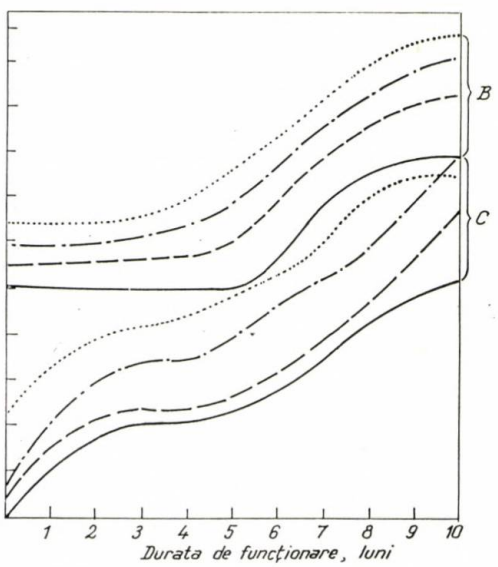


Fig. 5. Variația în timp a temperaturilor din reactoare.
_____ strat I; _ _ _ _ strat II;
__ . __ . __ strat III; . . . . . ieșire.

acestuia, pe măsură ce primul reactor se dezactivează progresiv, și necesitatea progresivă de a compensa pierderea activității prin mărirea energiei de activare.

— Primul reactor în serie poate funcționa pînă la o temperatură maximă t_{max}, inițial el lucrînd la o temperatură mai joasă. Devin astfel evidente rezerve de capacitate în cazurile IV, VIII și IX.

— Al doilea reactor începe funcționarea cu un t_{max} mai mic. Rezerve în aceleași cazuri.

— De asemenea, neraționale sînt temperaturile exagerate la care s-a lucrat în cazurile VI, VII.

— De menționat că producătorii catalizatorului prevăd o temperatură mult mai mare decît t_{max} utilizat, practic, fără a menționa pierderile de etilenă prin scăderea selectivității catalizatorului.

— Temperatura maximă rațională la punerea în funcțiune a unui reactor după regenerare trebuie să se găsească doar puțin deasupra t_{max} de la începutul perioadei anterioare de funcționare, sau egală cu aceasta. În nici un caz, nu este rațional să fie mai mare sau mai apropiată de t_{max} de la sfîrșitul perioadei anterioare.

— Ținînd cont de considerația aceasta, împreună cu cea de la sfîrșitul cap. 1.1., rezultă, cu aproximație bună, temperaturile de intrare ale gazelor în reactor pentru fiecare nouă perioadă de funcționare.

1.3. *Studiul profilelor de temperatură*

Se studiază temperatura din cele trei paturi de catalizator și la ieșire, în cazul cuplului de reactoare B—C și variațiile lor de-a lungul a zece luni de funcționare. Din reprezentarea grafică a acestora (fig. 5), se observă că, după circa 4—5 luni de funcționare cu activitate constantă, a fost necesară ridicarea temperaturilor în reactorul B. Alura curbelor, în cazul reactorului C, indică, ceva mai clar, o perioadă de creștere a temperaturii, apoi o perioadă constantă și, în sfîrșit, din nou o creștere corespunzătoare obosirii catalizatorului. Mai interesantă este, însă, variația diferențelor de temperatură dintre straturi (δ_{t1-} ; $\delta_{t\ -3}$) și dintre ultimul strat și ieșirea din reactor (δ_{t3-i}). Reprezentînd aceste valori în figura 4 se observă distinct că, în ciclul de funcționare B—C (amîndouă reactoarele încărcate cu catalizator nou), primul reactor pierde din activitate, cu toate că temperatura gazelor crește: stratul 3 lucrează tot mai slab (δ_{t3-1} crește foarte puțin), iar stratul 2, de asemenea ($\delta_{t\ -3}$). Concomitent, reactorul al doilea, mai puțin solicitat la început, preia sarcina primului, pe măsură ce acesta obosește: cresc atît δ_{t1-} , cît și $\delta_{t\ -3}$. Scăderea în timp a lui δ_{t3-i} indică apropierea „undei de obosire" de ieșire, iar valorile negative ale acestei diferențe semnifică faptul că, spre ieșirea din reactor, patul catalitic este blocat de cocs și reziduuri lichide, și nu mai poate avea loc nici o reacție; pînă la ieșire, gazele se răcesc. Variațiile în spațiu ale temperaturilor din paturile de catalizator sînt reprezentate în figura 6. Se deosebesc trei tipuri de profile: continue, discontinue și cele cu maxim. În ambele reactoare, variațiile continue de la început sînt înlocuite de cele discontinue sau de cele cu maxim, spre sfîrșitul perioadei de funcționare. O problemă ceva mai dificilă este interpretarea creșterii Δt și δ_t, în mod neuniform în straturi. În continuare, se vor aduce cîteva ipoteze, care, în mod logic, ar putea explica aceste variații. Ca efect al exotermicității reacției principale, Δt este o funcție direct proporțională cu debitul de gaze și concentrația în acetilenă a fluxului de etan-etilenă. Valorile medii ale acestora, însă, s-au menținut la un nivel constant. Deci creșterea Δt pe un reactor oarecare trebuie explicată în alt

fel decît prin creşterea concentraţiei reactanţilor. Pe suprafaţa corespunzătoare unui strat unitar, catalizatorul converteşte un efect exoterm q. Pe stratul i (fig. 7), este adusă, de către gazele de pe stratul $i-1$, cantitatea de căldură q_{i-1}, iar pe de altă parte, din reacţie se dezvoltă căldura q_1. Pe stratul $i+1$ se produce căldura q_{i+1} şi se adaugă la cantitatea de căldură q_i+q_{i-1} care soseşte pe el. Căldura totală degajată din reacţie şi transferată fluxului de gaze (neglijînd pierderile) în perioada trecerii primei zone de catalizator, este $q_I : q_I = \sum_{i=1}^{n} q_i$, unde n este numărul straturilor unitare. Pentru zonele II şi III, căldurile degajate vor fi: $q_{II} = \sum_{i=1}^{m} q_i$ resp. $q_{III} = \sum_{i=1}^{p} q_i$ unde m şi p sînt numărul straturilor unitare ale zonei II respectiv III. Cantitatea totală de căldură a gazelor la ieşirea din reactor va fi $Q = q_o+q_I+q_{II}+q_{III}$, unde q_o este căldura sensibilă a fluxului la intrare. Ţinînd cont, însă, de creşterea temperaturii gazelor la fiecare nou strat unitar, este cert că va creşte şi viteza reacţiei catalitice şi nu numai în virtutea ecuaţiei exponenţiale Arrhenius, dar şi în virtutea legilor chimiosorbţiei, care constituie, probabil, faza determinantă de viteză a procesului catalitic. Creşterea temperaturii pentru aceeaşi reacţie înseamnă, însă, şi creşterea cantitativă a căldurii de reacţie, ceea ce ridică, în plus, temperatura fluxului de gaze. De asemenea, cu creşterea energiei fluxului gazos, se favorizează apariţia unor reacţii secundare, cum ar fi:

$$nC_2H_4 \rightarrow (CH_2{-}CH_2)_n \quad \Delta H = -33\,300 \text{ kcal/kmol.}$$
$$C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2 \quad \Delta H = -11\,650 \text{ kcal/kmol.}$$
$$C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C \quad \Delta H = -29\,400 \text{ kcal/kmol.}$$
$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2 \quad \Delta H = -54\,400 \text{ kcal/kmol.}$$

ale căror efecte exoterme cresc, la rîndul lor, cu temperatura. Deci, căldura degajată în stratul $i-1$, q_{i-1} se va compune din căldura de reacţie a reacţiei principale $q_{i-1,\,p}$ şi a celor secundare $q_{i-1,\,s}$. Acelaşi lucru este valabil şi pentru celelalte straturi de catalizator: $q_i = q_{i,\,p} + q_{i,s}$ şi $q_{i+1} = q_{i+1,p} + q_{i+1,s}$. La rîndul lor, între $q_{i,p}$ şi $q_{i-1,p}$ pe de o parte, şi $q_{i,s}$ şi $q_{i-1,s}$ pe de altă parte, există relaţiile: $q_{i,p} = q_{i-1,p} + \Delta q_{i,p}$ şi $q_{i,s} = q_{i-1,s} + \Delta q_{i,s}$ unde: $\Delta q_{i,p}$ = excesul de căldură de reacţie al reacţiei principale, datorită creşterii temperaturii de la t_{i-1} la t_i; $\Delta q_{i,s}$ = excesul de căldură de reacţie al reacţiilor secundare, posibile la nivelul de energie corespunzător temperaturii t_i, faţă de cele posibile la nivelul corespunzător temperaturii t_{i-1}, şi excesul de căldură de reacţie al reacţiilor secundare, datorită creşterii temperaturii de la t_{i-1} la t_i.

În virtutea celor afirmate mai sus, se poate scrie:

$\Delta q_{i-1\,,\,p} < \Delta q_{i\,,\,p} < \Delta q_{i+1\,,\,p}$ şi $\Delta q_{i-1\,,\,s} < \Delta q_{i,s} < \Delta q_{i+1\,,\,s}$ şi $q_{i-1,p} < q_{i-p} < q_{i+1\,,\,p}$ şi $q_{i-1,s} < q_{i\,,\,s} < q_{i+1\,,\,s}$ şi deci: $q_{i-1} < q_i < q_{i+1}$ şi $q_I < q_{II} < q_{III}$

de unde rezultă variaţia neproporţională în spaţiu a căldurilor transferate gazelor şi, implicit, a temperaturilor lor. Aceste variaţii sînt în concordanţă cu profilele continue cu pantă diminuată în partea a doua a reactorului *(straturile II şi III) (fig.* 6). Curbele cu punct de inflexiune sau maxim în stratul III indică anularea activităţii catalizatorilor în ultimele straturi prin blocarea suprafeţei cu cocs sau reziduuri lichide,

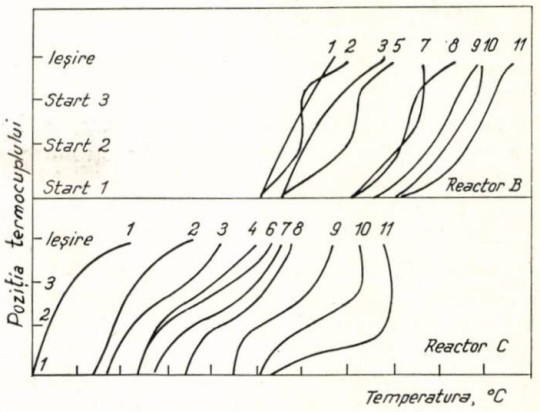


Fig. 6. Variaţia în timp a profilelor de temperatură pe reactoarele catalitice (cifrele arabe din cîmpul graficelor indică numărul lunilor de funcţionare).

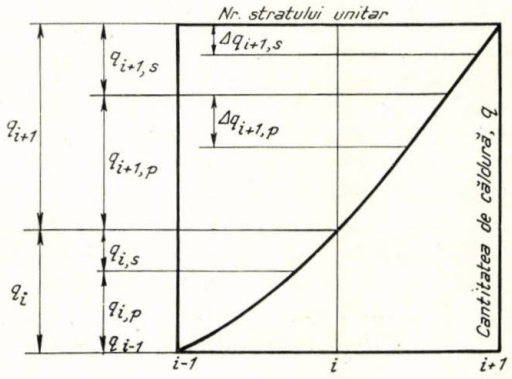


Fig. 7. Bilanţul căldurilor pe stratul unitar de catalizator.

care împiedică reacţia. Aceste straturi sînt întotdeauna acelea care lucrează la temperaturile cele mai mari, deci acolo unde au loc cel mai intens reacţiile secundare de hidrogenare şi descompunere. Creşterile în spaţiu ale temperaturilor straturilor unitare de catalizator şi variaţiile neproporţionale de căldură pe care le provoacă se pot transpune şi în timp, ajungîndu-se astfel la concluzia, că, creşterea Δt şi δ_t în timp, se datorează tocmai creşterilor neproporţionale de căldură, cauzate de creşterea în timp a temperaturilor dintr-un strat unitar de catalizator anumit.

1.4. *Studiul excesului de hidrogen*

Excesul de hidrogen, faţă de acetilenă, are o valoare recomandată de proiectanţi şi s-a notat, în mod general, cu R_V. În instalaţie, se stabileşte automat un anumit raport volumetric în jur de valoarea proiectată, ţinînd cont de concentraţiile uzuale în acetilenă, respectiv hidrogen, ale celor două fluxuri de gaze. Prima variază între 62,5% şi 150%, faţă de valoarea de proiect, în funcţie de regimul de cracare, iar a doua, între 80% şi 105% faţă de valoarea de proiect, în funcţie de încărcarea instalaţiei de temperaturi foarte joase (cold-box). În aceste condiţii, R_v poate varia temporar între 70% şi 210% faţă de valoarea de proiect, ceea ce se observă şi se confirmă calitativ, fie prin variaţie t, fie prin analizele cromato-

grafice ale fracțiunilor convertite și neconvertite. R_v caracterizează funcționarea reactoarelor, deoarece valorile mai mari, necesare pentru a ține concentrația acetilenei în apropierea limitei de detectare în fracțiunea convertită, indică faptul că o parte din hidrogen se consumă în reacții secundare, mai frecvente spre sfîrșitul perioadelor de funcționare, cînd se lucrează la temperaturi mari, în special în zonele de ieșire din reactor. Rezultate optime în funcționare s-au atins și la raporturi volumice mai mici, în schimb, la valori ale R_v mari se pot pierde pînă la 12% din cantitatea de etilenă, prin conversie secundară în etan. Aceste excese care trebuie prevenite, pe lîngă pierderile de etilenă pe care le cauzează, mai pot conduce și la distrugerea catalizatorului, din următorul motiv: excesul deplasează ehilibrele tuturor reacțiilor la dreapta, crescînd numărul de moli de acetilenă și olefine care reacționează în unitatea de timp, iar efectele exoterme nu mai pot fi preluate de gaze, în aceeași măsură ca înainte și se creează supraîncălziri locale, cu depuneri intense de cocs și produse lichide pe catalizator. Creșteri accidentale ale R_v la peste 500% față de proiect (în perioade de opriri și reporniri) au condus la unii producători de etilenă la explozia și topirea reactoarelor. În raza de percepție a termocuplelor, au ajuns temperaturi de peste 600°C, ceea ce denotă că, local, temperaturile au putut depăși chiar 1000°C. Se constată că ridicarea temperaturilor de intrare în reactor, cît și uniformizarea Δt pe cele două reactoare se încearcă, uneori, prin manevrarea debitului de hidrogen. Această practică nu este recomandabilă. Dacă există, într-adevăr, indicii că se pierde reacția (calitatea hidrogenului rămînînd aceeași), atunci procesul trebuie activat prin ridicarea temperaturii gazelor la intrarea în reactor; în acest scop, trebuie să existe reglaje automate pe un preîncălzitor cu abur, la intrarea în primul reactor, precum și

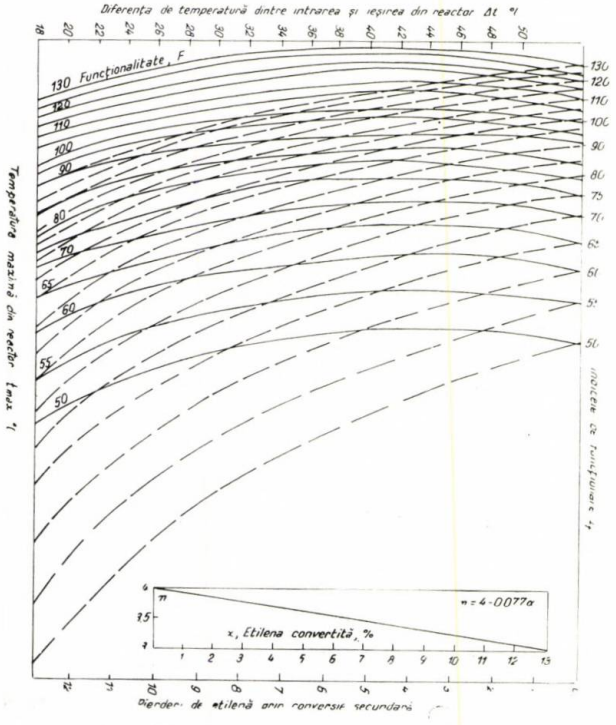


Fig. 8. Determinarea I și F.

pe un răcitor intermediar cu apă, dinaintea celui de al doilea reactor. De asemenea, se recomandă controlul distribuției hidrogenului în cele două reactoare. Mărirea, în astfel de cazuri, a R_v, conduce și ea, într-adevăr, la creșterea temperaturilor din reactor și la activarea catalizei, însă indirect, prin declanșarea unor reacții secundare exoterme, care duc la pierderi de etilenă și distrugerea parțială a catalizatorilor prin supraîncălziri locale.

Concluzii

Pentru o exploatare rațională și eficientă din punct de vedere economic a instalației de conversie, este absolut necesară cunoașterea mărimilor optime și a variațiilor acestor mărimi în timp. Parametrii uzuali, înregistrați curent în instalație, sînt: temperatura de intrare și de ieșire a gazelor la fiecare reactor și debitele de fracțiune etilenă-etan și hidrogen (total și spre fiecare reactor în parte); periodic, se efectuează cromatogramele hidrogenului, ale fracției neconvertite și convertite.

Rămîn neînregistrate următoarele valori foarte importante: temperaturile din cele trei straturi ale fiecărui reactor, cantitatea de acetilenă convertită în fiecare reactor, pierderile de etilenă în fiecare reactor, cantitatea de hidrogen neconsumată în primul reactor, și, implicit, excesul real de hidrogen în cel de al doilea reactor. Pe baza datelor de exploatare ale instalației de conversie, s-a dovedit că, neținînd cont de valorile acestor parametri, concluziile asupra funcționării reactoarelor, la un moment dat, uneori chiar în pragul necesității înlocuirii unuia dintre ele, sînt fie eronate, fie incomplete, motiv pentru care, din timp în timp, se impune un studiu complex al parametrilor. În special analiza este absolut necesară, atunci cînd se fac modificări esențiale ale regimului de cracare, al încărcării etc.

2. Metode practice de calcul

2.1. Indicele de funcționare I_f.

Ținîndu-se cont de variația proporțională a activității cu eficiența funcțională a catalizatorului, și invers proporțională a acestora, cu durata de funcționare, pe de o parte, și creșterea temperaturilor de lucru, pe de altă parte, s-a definit astfel indicele de funcționare, I_f:

$$I_f = \frac{K}{\sqrt{\Delta t} \cdot t_{max}}$$

unde: K = constantă caracteristică instalației.

Δt = diferența de temperatură dintre intrarea și ieșirea din reactor a gazelor, în grade.

$t_{max.}$ = temperatura din reactor, în °C.

Constanta s-a stabilit, considerîndu-se (pe baza datelor de proiectare) drept reactor cu $I_f = 100$ pe acela care lucrează în condiții optime la parametri de proiect. Indicele I_f se determină prin calcul sau diagramă (fig. 8). Relația $I_f \sim 1/\sqrt{\Delta t}$ este cea mai sugestivă, pentru a arăta că în domeniul Δt mici variațiile lui sînt semnificative, în schimb, la valori foarte mari,

indicele devine atît de slab (t_{max} foarte mare), încît variațiile Δt nu mai au o influență importantă practic. Din reprezentarea grafică a variațiilor indicelui de funcționare al reactoarelor, în timp, rezultă (fig. 9):

— Al doilea reactor din serie lucrează, în general, cu indice de funcționare superior (are sarcină mică și durată de funcționare mai scurtă).

— Întotdeauna, scăderea indicelui de funcționare al celui de al doilea reactor este mai rapidă decît a primului.

— În medie, I_f al primului reactor poate scădea pe parcursul unei perioade de funcționare cu circa 30, menținîndu-se în jur de 60—65.

— În medie, I_f al celui de al doilea reactor poate să dea, pe parcursul unei perioade de funcționare, cu circa 50, limita inferioară fiind aproximativ 65—70.

— După regenerare, un reactor atinge $I_f > 100$, iar la comutarea în poziția 1 din serie, poate crește pînă la 90—100.

— În perioada VI, s-a lucrat la parametri incorecți, (t_{max} exagerat de mari, fig. 3).

— Din lipsa unor date experimentale, se observă că în perioada IX s-a pornit cu I_f prea mici (vezi t_{max} mari pe figura 3), încercînd să se îmbunătățească funcționarea timp de o lună. De asemenea, nu s-a apreciat just nici momentul la care trebuia scos din circuit reactorul B.

2.2. *Durata de funcționare*, T_f

Durata de funcționare a unui reactor este determinată de valoarea indicelui de funcționare la începutul perioadei de funcționare, precum și de ritmul de diminuare al acestuia în timp:

$$T_f = \frac{I_{f0} - 60}{I_{f0} - I_{fi}} \cdot i \text{ (zile)}$$

unde:

I_{f0} = indicele de funcționare la începutul unui ciclu (după o regenerare sau după comutare pe poziția 1 din serie);

I_{fi} = indicele de funcționare după o perioadă de funcționare de i zile.

Trebuie subliniat că formula își păstrează oportunitatea doar dacă în momentul măsurătorilor s-au stabilit parametri optimi de lucru pentru perioada dată, în conformitate cu cele expuse anterior. Pentru prelungirea maximă a duratelor de funcționare, deci pentru menținerea la un nivel înalt de eficiență a conversiei, este necesar ca la începutul fiecărei perioade de lucru, să se atingă cei mai înalți indici de funcționare posibili.

2.3. *Funcționalitatea reactoarelor*, F

Funcționalitatea F, este un indice de funcționare, corectat, de forma:

$$F = I_f \cdot \frac{C}{(100 + \alpha)^n}$$

în care: α = cantitatea de etilenă pierdută, în % vol. față de etilena conținută în fracția etilenă-etan neconvertită.

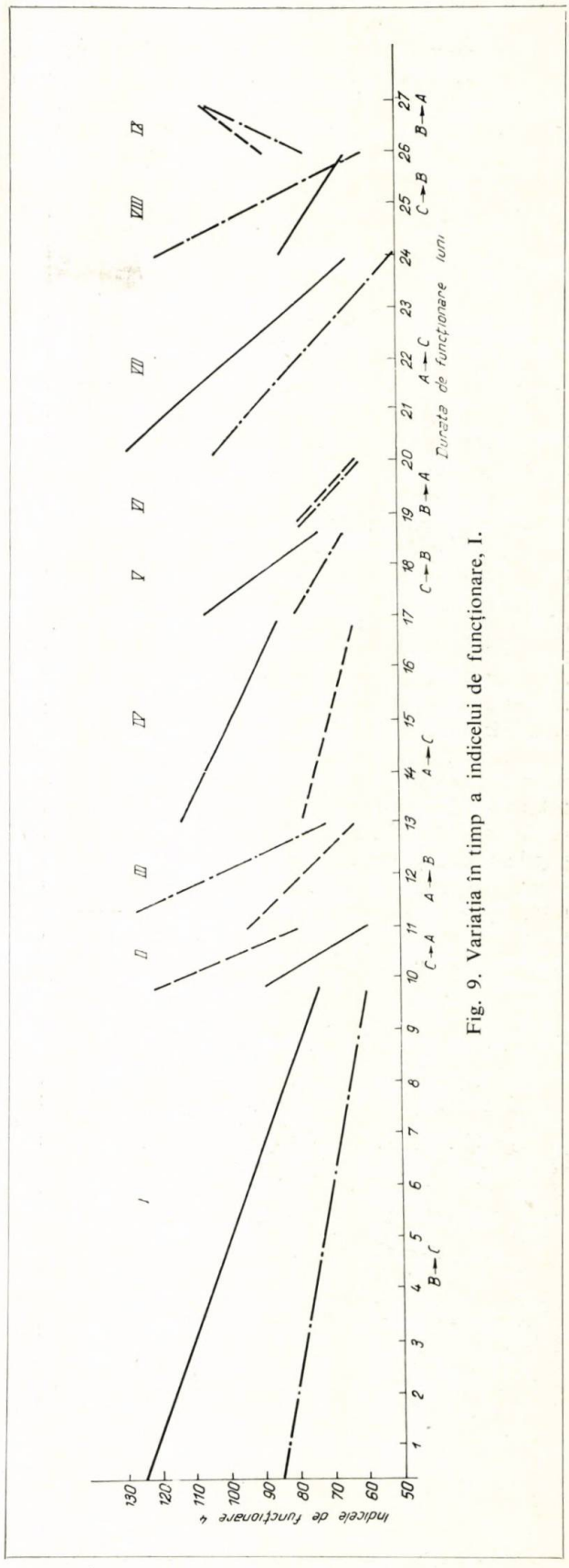


Fig. 9. Variația în timp a indicelui de funcționare, I.

n = factor exponențial, $n = f(\alpha)$

c = factor specific instalației tehnologice.

Corecția se referă, la includerea pierderilor de etilenă și, deci, funcționalitatea ține cont și de selectivitatea

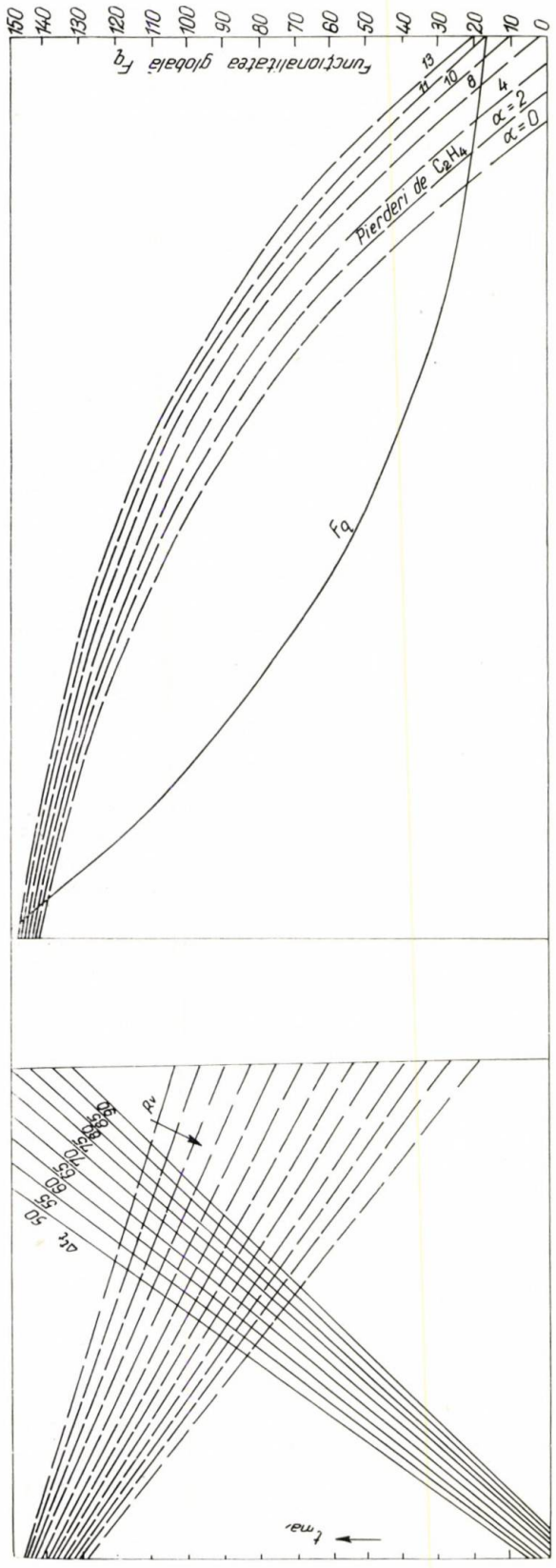


Fig. 10. Determinarea lui F_g.

catalizatorului, spre deosebire de indicele de funcționare care descrie activitatea acestuia. Valoarea lui α se calculează din cromatogramele analizelor fracției neconvertite și convertite după fiecare reactor. Analizele pot include erori, astfel că valorile rezultate din calculul etilenei convertite din concentrația etilenei, a etanului și a consumului secundar de hidrogen, se pot media, dacă reactoarele funcționează la temperaturi joase, unde se pot neglija reacțiile secundare ale etilenei, fără consum de hidrogen. Factorul exponențial n s-a introdus pentru evidențierea scăderii funcționalității la cele mai mici pierderi de etilenă. S-a conceput ca o funcție lineară descrescîndă a lui α (fig. 9), pentru a accentua scăderea eficienței catalizatorului la concentrații mici de etilenă hidrogenată. La valori mai mari, oricum funcționalitatea scade, din cauza celorlalți parametri (Δt, t_{max}, R_V). Pentru un calcul simplificat, se recomandă înlocuirea în formulă a lui n cu n^* unde $n = 4$ pentru $\alpha < 5\%$ vol.

$n^* = 3$ pentru $\alpha > 5\%$ vol.

De asemenea pentru uz practic, se recomandă utilizarea diagramei din figura 9.

2.4. *Funcționalitatea globală, F_g*

S-a considerat util, ca în orice moment, din datele curente să se poată calcula un indicator de funcționare pentru tot sistemul de conversie. Acest indicator se propune a fi funcționalitatea globală, F_g:

$$F_g = \frac{K_1}{R_v \cdot \sqrt{\Delta t_t} \cdot t_{max} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{100}\right)^n}$$

în care:

R_v este raportul volumetric H_2/C_2H_2 la intrarea în conversie;

Δt_t — suma diferențelor de temperatură dintre intrarea și ieșirea gazelor pe ambele reactoare, în grade;

K_1 — constantă specifică instalației.

Celelalte mărimi sînt aceleași ca și în expresia lui F. În locul lui n, se poate utiliza n^*, cu aceleași valori ca mai sus. Valoarea constantei s-a stabilit, considerînd ca avînd funcționalitatea globală $F_g = 100$ un sistem de reactoare, care funcționează la parametri prevăzuți pentru catalizatori noi.

Concluzii

Valorile indicatorilor propuși nu au o valoare absolută, în schimb sînt de mare utilitate, dacă se urmăresc în timp și, atunci cînd apar creșteri sau scăderi bruște, se pot aprecia ușor cauzele lor. Cunoscînd valorile lor în anumite perioade de funcționare, se poate prevedea durata de funcționare, eliminînd avariile cauzate de dezactivarea reactoarelor, sau prelungind viața lor, realizînd importante efecte economice pozitive. În încheiere, se dau cîteva indicații practice recapitulative privind utilizarea acestor indicatori tehnologici.

Funcționalitatea globală, F_g caracterizează funcționarea reactoarelor de conversie sub dublul aspect al activității și selectivității, putînd fi calculat oricînd cu parametri și analizele curente. Un sistem de reactoare poate funcționa, conform experienței industriale, pînă la o limită inferioară de 40. În mod normal, însă, în special după regenerare, F_g trebuie să atingă cel puțin valoarea 70. Variațiile normale ale F_g sînt

cauzate de creşterea t_{max} cu un ritm mediu de circa 5°C/lună şi de creşterea Δt cu un ritm de circa 2 grd/lună, astfel încît reactoarele să funcţioneze la F_g admisibile circa 4 luni. Variaţiile nepermise se datoresc, fie unui exces prea mare de hidrogen, fie creşterii cantităţii de etilenă convertită secundar. Dacă excesul este normal, dar α mare (deci F_g mic), se impune analiza celorlalţi indici. Acelaşi lucru trebuie făcut şi atunci cînd sînt posibilităţi de mărire a F_g şi ne interesează care reactor mai posedă aceste rezerve.

Funcţionalitatea, F dă indicaţii preţioase asupra selectivităţii unui reactor. Determinarea ei necesită executarea unei analize speciale de fracţie între cele două reactoare în serie. Singurul parametru din ecuaţie, care poate varia brusc şi influenţează cel mai intens funcţionalitatea, este α. La măsurarea funcţionalităţii, trebuie să se tindă spre stabilizarea parametrilor optimi pentru acea perioadă de funcţionare (Δt, t_{max}). Din înregistrarea permanentă a funcţionalităţii, se poate urmări activitatea şi selectivitatea catalizatorului. Valoarea lui F are o importanţă deosebită, dat fiind că variaţiile sale oglindesc real variaţiile de funcţionare, adică nu va exista niciodată pericolul, ca, de exemplu, F să rămînă constant şi, între timp, unii sau mai mulţi parametri să se deprecieze. Valorile maxime normale pentru F sînt 110—120, iar valorile minime admisibile, 45—50. Valori pentru F, peste cele maxime, indică suprasolicitarea reactorului respectiv, iar valori extrem de mici indică, fie o dezactivare masivă prin cocsare, fie excese de hidrogen.

Indicele de funcţionare I_f poate da indicaţii curente imediate, simple de calculat, în ceea ce priveşte funcţionarea la un moment dat a reactoarelor, fie faţă de partenerul lor din serie în acelaşi timp, fie faţă de o fază anterioară de funcţionare. Deosebit de important este că, aşa cum rezultă din practica industrială, indicele de funcţionare se „regenerează" şi el după fiecare regenerare a catalizatorului, în sensul că indicele de funcţionare, la începutul ciclurilor de funcţionare, nu trebuie să scadă. Ceea ce se observă, în schimb, este scăderea indicelui final de funcţionare, ceea ce, împreună cu reducerea duratelor de funcţionare, duce la ritmul mai intens al scăderii indicelui de funcţionare cu dezactivarea în timp a catalizatorului.

Durata de funcţionare T_f a fiecărui reactor în parte, se poate determina, cu ajutorul formulelor de mai sus, după un anumit timp de la începerea ciclului (recomandabil, după o lună şi apoi lunar), durata primului reactor fiind cea care determină durata totală, căci, de obicei, el este mai solicitat şi funcţionează de mai mult timp. Cel mai important lucru s-a dorit să fie cunoaşterea condiţiilor de lucru şi a gradelor de libertate ale unui tehnolog, pentru a lucra cu eficienţă economică maximă imediată şi de durată cu catalizatori pretenţioşi pe bază de metal nobil.

Modurile cantitative prin care s-au legat între ei parametrii tehnologici şi indicii funcţionali ai reactoarelor permit o optimizare a funcţionării lor prin minimalizarea funcţiei α, care va avea, de exemplu expresia:

$$\alpha = 100 \left(\frac{K_2}{(F \cdot t_{max})^{1/n^*} \cdot \Delta t_t^{1/2n^*}} - 1 \right)$$

pentru cazul în care se optimizează funcţionalitatea unui singur reactor şi se acceptă expresia cu exponent simplificat. Condiţia pentru ca

$$\alpha = 0 \text{ va fi } (F \cdot \sqrt{\Delta t_t} \cdot t_{max}) = K_2$$

Studiul de faţă, precum şi relaţiile de calcul, constituie o primă parte a analizei de sistem, efectuată pentru instalaţia de piroliză. Într-un viitor articol, se va dezvolta transpunerea concluziilor rezultate în limbaje şi programe de aplicaţie compatibile cu calculatorul de proces IBM — 1800, în vederea conducerii şi optimizării „on-line" a procesului tehnologic la nivel de maximă eficienţă economică.

Bibliografie

1. Dolgow, B. N. Die Katalyse in der organischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1963, p. 11.
2. Stepaens, S. J. J. Phys. Chem., 62, 1958, p. 714.
3. Taylor, G., Thomson, S. J. şi Webb, G. În: J. Catal, 12, 1968, p. 150–191.
4. * * * În: Hydrocarbon Processing, nov. 1967, p. 1700.
5. * * * C.D.I.C.P. Informare tehnico-economică, Chimie, nr. 6, 1971.
6. * * * C.D.I.C.P. Informare tehnico-economică, Chimie, nr. 7, 1971.

● ● ●

BREVET NR. 52.624

Dosar nr. 57387
Înregistrat: 24.07.1968
Publicat: 29.04.1972

Autori: ing. **David Marcus**
ing. **Horea Ozorchievici**

C.I.B.: B 01, 11/18
Cl: 12 g, 4/01
C.Z.U.: 54—44

Titular: Uzina chimică Dudeşti Icechim, Bucureşti

Procedeu pentru obţinerea concentratelor de metale platinice din catalizatori uzaţi

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea concentratelor de metale platinice din catalizatori uzaţi de platină pe suport de alumină, prin solubilizarea avansată a suportului şi a impurităţilor.

În acest scop şi în vederea recuperării integrale a metalului platinic, se execută măcinarea umedă a catalizatorului cu ajutorul apei curente sau a apelor cu un conţinut mic de acid sulfuric provenite de la spălarea concentratului de metale platinice, rezultat dintr-o şarjă anterioară. Urmează apoi solubilizarea suportului prin tratarea cu acid sulfuric concentrat la temperatura de fierbere a acidului, folosind un exces de acid de 20 . . . 50% faţă de necesarul stoichiometric. Platina eventual dizolvată — se reduce cu ajutorul acidului formic sau al aldehidei formice, după atacul suportului sau în cursul solubilizării suportului.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— asigură recuperarea integrală a metalului platinic din catalizatorul uzat;

— foloseşte o singură treaptă de atac pentru solubilizarea avansată a suportului aluminos şi a impurităţilor din catalizatorul uzat.

Constanța Rizescu, V. Cănciu, Al. Chiriță

SINTEZA BROMURII DE N-BUTIL-SCOPOLAMONIU (BUSCOPAN, SCOBUTIL) DIN BROMHIDRATUL DE SCOPOLAMINĂ ROMÂNESC

Bromhidratul de scopolamină, obținut de Fabrica de medicamente „BIOFARM" ca urmare a extragerii scopolaminei din *Datura innoxiae Mill.* (plantă uscată), a fost utilizat la sintetizarea produsului Scobutil.

Principala fază în sintetizarea Scobutilului o constituie cuaternizarea scopolaminei-bază, în condiții anhidre, cu o halogenură alchilică, și anume, cu bromură sau iodură de *n*-butil. Cuaternizarea cu iodură de *n*-butil este o cale indirectă de obținere a Scobutilului pur, prin tratarea sării cuaternare rezultate, cu bromura unui metal alcalin (ex. bromura de sodiu) într-un solvent polar [4.]

Cea mai utilizată cale de sinteză este cuaternizarea directă a scopolaminei-bază cu bromură de *n*-butil. Ca solvent al reacției servește acetonitrilul [1—3] sau numai un exces de bromură de *n*-butil. [5]. Acest ultim procedeu se aplică și în țara noastră, dar plecînd de la un bromhidrat de scopolamină din import. (Merck sau alte proveniențe).

Procedeul aplicat folosește bromhidratul de scopolamină românesc și constă în cuaternizarea bazei anhidre cu un exces de bromură de butil de proveniență românească și menținerea amestecului rezultat în regim de temperatură (65—70°C) timp de 150 ore, într-o etuvă termoreglabilă. Produsul rezultat a fost obținut din amestec metanol anhidru-metanol anhidru saturat cu amoniac, după precipitare cu eter etilic anhidru [5].

Procedeul a fost aplicat la mai multe probe de bromhidrat de scopolamină, de purități diferite, așa cum au rezultat din procesul de extragere și purificare. S-a observat că, atunci cînd probele de bromhidrat de scopolamină conțin ca impuritate substanțe ușor oxidabile, acestea se mențin și în Scobutilul preparat și purificat prin metoda de mai sus și care nu a corespuns condițiilor de calitate cerute de F.R. VIII supl. I. Printr-o recristalizare suplimentară din metanol anhidru care conține 1—2 g % cărbune activ, s-a obținut cu un randament de 65—70% o substanță cristalină, albă, fără miros, foarte solubilă în apă, solubilă în alcool și avînd ceilalți parametri de calitate corespunzători F.R. VIII supl. I. [7].

Scobutilul este oficial numai în F.R. VIII supl. I. Pentru caracterizarea lui s-au folosit și datele furnizate de literatură [1—9] care prevăd următoarele condiții de calitate:

Solubilitatea. Substanța este foarte ușor solubilă în apă și alcool [7] sau este greu solubilă în alcool [8], solubilă în cloroform și greu solubilă în eter [7] și benzen [8]. Soluția apoasă are reacție slab acidă [7] sau *p*H-ul determinat potențiometric este cuprins între 5,5—6,5 [8].

Punctul de topire. În general, sînt citate intervalele de temperatură: 142—144°C [1, 2, 4, 6, 9], 140—144°C [7] sau 139—141°C [8].

Puterea rotatorie specifică. Literatura citează —20°,8 [4, 6], intervalul —20°,5—20°,8 [1, 2] sau —18°—-20° [7].

Verificarea purității se face prin cromatografie pe hîrtie și developare cu reactiv Dragendorff modificat Rf = 0,7 [8].

Determinarea cantitativă se face printr-o titrare în mediu neapos cu acid percloric [7, 8] și evaluarea argentimetrică a bromului [8].

Scobutilul prezintă un spectru de absorbție caracteristic în UV cu 3 maxime (la 251,257 și 263 μm) și 3 minime (la 245,254 și 261 μm), iar extincția specifică $E^{1\%}_{1\,cm}$ la 257 μm = 4,20—4,60 [7].

Produsul sintetizat de către autori, din materii prime indigene, prin aplicarea procedeului obișnuit [5] cu modificările arătate, a corespuns condițiilor de calitate cerute de F.R. VIII supl. I, ca și datelor furnizate de literatură. Verificarea purității s-a făcut prin cromatografie după tehnicile indicate de literatură [8, 10].

Concluzii

S-a preparat pentru prima oară în țară bromura de *n*-butil-scopolamoniu (Buscopan, Scobutil), cu materii prime indigene: bromhidrat de scopolamină și bromură de *n*-butil. Prin îmbunătățirea condițiilor de lucru și a metodei de purificare, s-a obținut un produs corespunzător normelor de calitate citate și care poate fi folosit la realizarea formelor farmaceutice: tablete și fiole.

Bibliografie

1. Böehringer, A., Böehringer, E., Liebrecht, J., Liebrecht, I., Bv. brit. 708370 1954, C.A. **49**, 1955, P 11030 i.
2. Adickes, F.—Bv. germ. 856890 1952, C.A. **50**, 1956, P 5042 a.
3. Ivanov, V., Nikolov, N., Farmația (Sofia), nr. 4, 1967, p. 6.
4. Bv. belg. 624568 1963 C.A. **59**, 1963, P 11588 d.
5. Weitman, R., Keim, N.—Rev. Chim., nr. 2, 1959, p. 85.
6. * * * „The Merck Index", Merck Inc. Rahway, New York, VIII, 1968, p. 183.
7. Farmacopeea română, **VIII**, supl. I, 1968, p. 18.
8. Fișa firmei „Böehringer" pentru produsul „Buscopan".
9. Ivanov, V., Nikolov, N. Farmația (Sofia), nr. 3, 1967, p. 18.
10. Noirfalise, A., Mees, G. J. Chromat., **31**, 1967, p. 594.

C. Calistru, I. Siminiceanu, Carolina Hagiu

Contribuţii la studiul procesului de oxidare catalitică a oxidului de carbon cu vapori de apă

I. Stoichiometria şi termodinamica procesului

Procesul oxidării catalitice a oxidului de carbon cu vapori de apă are o deosebită importanţă, ca proces component, în instalaţiile de obţinere industrială a amoniacului şi hidrogenului. Adîncirea cercetărilor de inginerie chimică pentru descrierea matematică a acestui proces este cerută de puternicul ritm de dezvoltare a tehnologiei amoniacului şi de o importanţă mereu crescîndă a fabricaţiei de hidrogen necesar în industria de petrol.

În literatură, se întîlnesc un număr destul de mare de lucrări consacrate acestui proces [1—6]. Cu toate acestea, se constată că numărul cercetărilor de inginerie chimică este încă redus şi, prin urmare, se întîlnesc, practic, multe greutăţi în modelarea procesului oxidării catalitice a oxidului de carbon cu vapori de apă.

În prezenta lucrare, prima dintr-un ciclu, autorii îşi propun să aplice o metodă pentru descrierea stoichiometrică a masei de reacţie, să adîncească aspectele echilibrului termodinamic şi să sublinieze metodica folosirii bilanţurilor teoretice de materiale şi termic pentru aprecierea performanţelor procesului industrial de oxidare catalitică a oxidului de carbon.

Stabilirea ecuaţiilor algebrice de bilanţ

Ecuaţiile algebrice de bilanţ se stabilesc pe baza metodicii specifice procesului de contact [7]. Pentru aplicarea acestei metode, este necesară ecuaţia caracteristică a procesului, precum şi stabilirea reacţiilor chimice independente.

Ecuaţia caracteristică a procesului de oxidare catalitică a oxidului de carbon cu vapori de apă este:

$$[CO + H_2O + CO_2 + H_2 + N_2 + CH_4 + Ar]^0_g + [K]_s \rightarrow$$
$$\rightarrow [CO + H_2O + CO_2 + H_2 + N_2 + CH_4 + Ar] + [K]_s . \quad (1)$$

Pentru descrierea stoichiometrică a masei de reacţie, luîndu-se în considerare reacţiile posibile, se ajunge la concluzia că este suficient să se considere o singură reacţie, ca reacţie independentă, şi anume:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (2)$$

Gradul de transformare a oxidului de carbon se defineşte, în acest caz, prin relaţiile:

$$\eta_{CO} = \frac{n^0_{CO} - n_{CO}}{n^0_{CO}} = \frac{n^0_{H_2O} - n_{H_2O}}{n^0_{CO}} = \frac{n_{CO_2} - n^0_{CO_2}}{n^0_{CO}} =$$
$$= \frac{n_{H_2} - n^0_{H_2}}{n^0_{CO}} \quad (3)$$

Ecuaţiile algebrice de bilanţ ale componentelor se obţin pe baza relaţiilor (3).

Ecuaţia bilanţului termic al fazei gazoase are forma:

$$(\Delta H)_O + (\Delta_R H) = (\Delta H) + (\Delta H)_P . \quad (4)$$

Prin înlocuirea expresiilor căldurilor specifice molare ale componentelor şi a efectului termic al reacţiei, prezentate în tabela 1, şi neglijînd pierderile, se obţine:

$$(A_O + 5{,}49 \cdot \eta_{CO})\, T^3 - (B_O + 1{,}1949 \cdot \eta_{CO})\, T^2 - (C_O + \quad (5)$$
$$+ 2{,}3\eta_{CO})\, T - A_O\, T_O^3 + B_O\, T_O^2 + C_O\, T_O + 11014{,}74\eta_{CO} = 0$$

unde:

$$A_O = (1{,}33 + 1{,}14\, \dot{x}^0_{H_2O} + 8{,}25\, \dot{x}^0_{CO_2} - 0{,}93\dot{x}^0_{H_2} + 1{,}15\dot{x}^0_{N_2} +$$
$$+ 13{,}85\dot{x}^0_{CH_4})10^{-7}$$

$$B_O = (1{,}046 + 1{,}642\dot{x}^0_{H_2O} + 4{,}266\dot{x}^0_{CO_2} + 0{,}33\dot{x}^0_{H_2} + 0{,}909\dot{x}^0_{N_2} +$$
$$+ 8{,}922\dot{x}^0_{CH_4})10^{-3}$$

$$C_O = 6{,}25 + 6{,}89\dot{x}^0_{H_2O} + 6{,}85\dot{x}^0_{CO_2} + 6{,}88\dot{x}^0_{H_2} + 6{,}30\dot{x}^0_{N_2} +$$
$$+ 3{,}442\dot{x}^0_{CH_4} \quad (6)$$

Pentru rezolvarea ecuaţiilor de bilanţ de masă şi termic, sînt necesare: compoziţia iniţială a masei de reacţie şi valoarea gradului de transformare a oxidului de carbon.

Mărimea gradului de transformare real se poate calcula, cunoscînd compoziţia masei de reacţie, prin determinări experimentale, cu una din relaţiile (3).

Ecuaţia echilibrului termodinamic

Constanta de echilibru a procesului se scrie sub forma:

$$K_p = \frac{p_{CO_2}\, p_{H_2}}{p_{CO}\, p_{H_2O}} \quad (7)$$

Ecuaţia echilibrului termodinamic, stabilită pe baza ecuaţiilor algebrice de bilanţ ale componentelor, indicate în tabela 1, şi ecuaţia (7), este:

$$\eta^2_{CO} - \frac{\dot{x}^0_{H_2O} + 1 + K\left(\dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{H_2}\right)}{(1 - K)} \cdot \eta_{CO} +$$
$$\frac{\dot{x}^0_{H_2O} - K\dot{x}^0_{CO_2}\dot{x}^0_{H_2}}{1 - K} = 0 \quad (8)$$

În literatură, există date satisfăcătoare pentru calculul constantei de echilibru [9 — 13].

Tabela 1

ECUAȚIILE DE DEPENDENȚĂ A CAPACITĂȚILOR CALORICE MOLARE ȘI A EFECTULUI TERMIC AL REACȚIEI DE TEMPERATURĂ

Nr.	Component	Ecuația de dependență $C_p = f(T)$, [Kcal/mol]	Interval de validitate [°C]
1	CO	$Cp = 6{,}25 + 2{,}091.10^{-3}T - 4{,}59.10^{-7}\ T^2$	0—1800
2	H_2O	$Cp = 6{,}89 + 3{,}283.10^{-3}T - 3{,}43.10^{-7}\ T^2$	0—1800
3	CO_2	$Cp = 6{,}85 + 8{,}533.10^{-3}T - 2{,}475.10^{-6}\ T^2$	0—1800
4	H_2	$Cp = 6{,}88 + 6{,}6.10^{-4}T + 2{,}79.10^{-7}\ T^2$	0—1800
5	CH_4	$Cp = 3{,}422 + 17{,}845.10^{-3}T - 4{,}165.10^{-6}\ T^2$	0—1200
6	N_2	$Cp = 6{,}30 + 1{,}819.10^{-3}T - 3{,}45.10^{-7}\ T^2$	0—1800
7	Ar	$Cp = 4{,}97$	—
8		$(-\Delta_R H_T) = 10681 - 1{,}44\ T - 4{,}0.10^{-5}\ T^2 + 0{,}84.10^{-7}\ T^3$	0—1200

Pentru efectuarea calculelor, s-a ales ecuația (9), indicată de Beskov [8]:

$$\lg K_p = \frac{2203{,}24}{T} + 5{,}1588 \cdot 10^{-5}\ T + 2{,}5426.10^{-7}\ T^2 - 7{,}461.\ 10^{-11}\ T^3 - 2{,}3. \qquad (9)$$

Asupra variației gradului de transformare la echilibru cu compoziția inițială și temperatura sînt puține date în literatură [8, 14]. De aceea, s-au efectuat calcule pentru intervale largi de variație a compoziției inițiale și a temperaturii:

$\dot{x}^0_{H_2O} = 1 \div 20$, $\dot{x}^0_{CO_2} = 0 \div 10$, $\dot{x}^0_{H_2} = 1 \div 19$, $T = 373 \div 1273°$ K

Aceste valori acoperă și domeniul valorilor pe care le poate lua gradul de transformare a oxidului de carbon la echilibru, în condițiile desfășurării procesului în „treapta de conversie de temperatură înaltă", cît și în „treapta de conversie de temperatură joasă".

Rezultatele obținute pe mașina cifrică de calcul Olivetti, Programa 101, sînt redate, parțial, sub forma diagramelor din figurile 1, 2, 3, 4, 5 și 6.

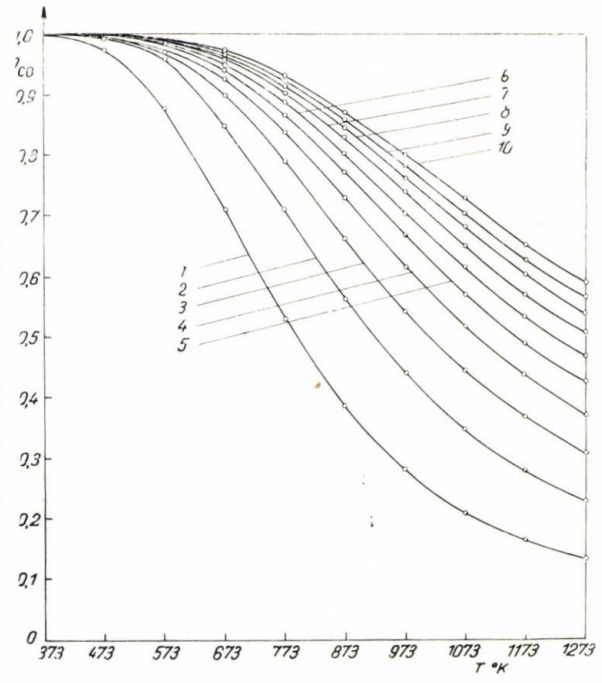


Fig. 1. Variația gradului de transformare la echilibru cu temperatura la $\dot{x}^0_{CO_2} = 0$, $\dot{x}^0_{H_2} = 5$:
1 – $\dot{x}^0_{H_2O} = 2$; *2* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 4$; *3* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 6$; *4* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 8$; *5* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 10$; *6* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 12$; *7* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 14$; *8* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 16$; *9* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 18$; *10* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 20$.

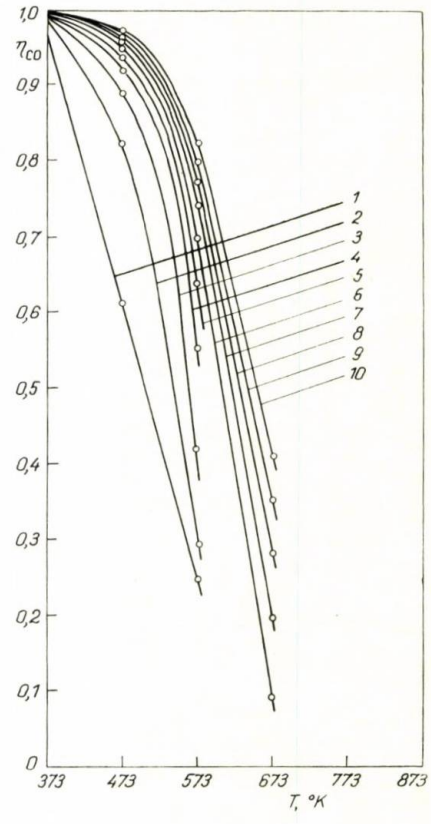


Fig. 2. Variația gradului de transformare la echilibru cu temperatura la $\dot{x}^0_{CO_2} = 6$, $\dot{x}^0_{H_2} = 19$:
1 – $\dot{x}^0_{H_2O} = 2$; *2* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 4$; *3* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 6$; *4* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 8$; *5* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 10$; *6* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 12$; *7* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 14$; *8* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 16$; *9* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 18$; *10* – $\dot{x}^0_{H_2O} = 20$.

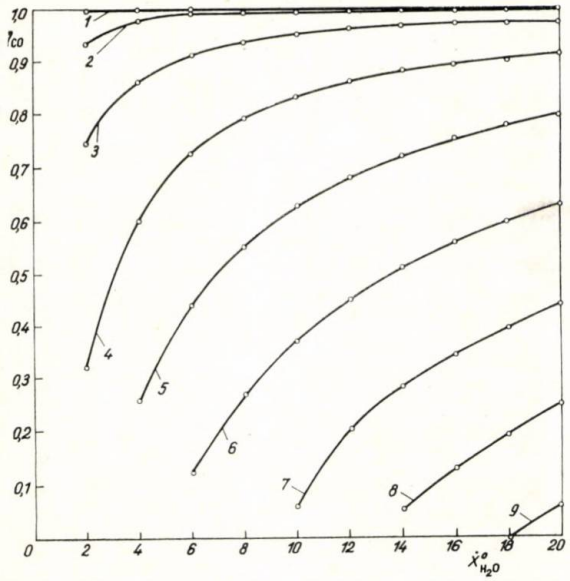


Fig. 3. Variația gradului de transformare la echilibru cu excesul de vapori de apă ($\dot{x}^0_{H_2O}$) la $\dot{x}^0_{CO_2} = 2$; $\dot{x}^0_{H_2} = 5$:

1 – $T = 373°K$; *2* – $T = 473°K$; *3* – $T = 573°K$; *4* – $T = 673°K$; *5* – $T = 773°K$; *6* – $T = 873°K$; *7* – $T = 973°K$; *8* – $T = 1073°K$; *9* – $T = 1173°K$.

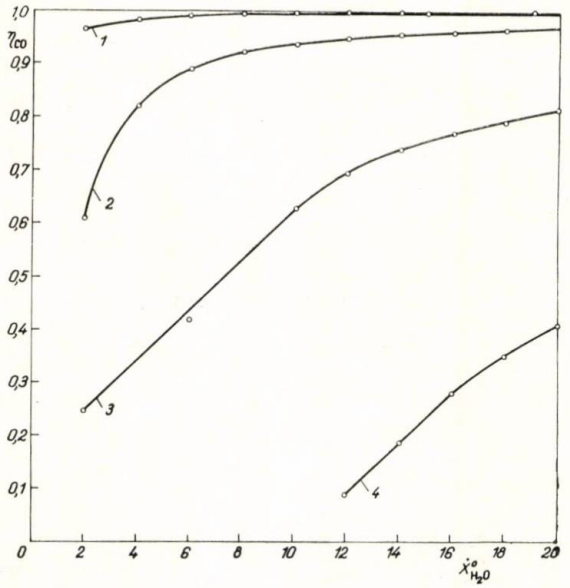


Fig. 4. Variația gradului de transformare la echilibru cu excesul de vapori de apă la $\dot{x}^0_{CO_2} = 6$, $\dot{x}^0_{H_2} = 19$:

1 – T = 373°K; *2* – T = 473°K; *3* – T = 573°K; *4* – T = 673°K.

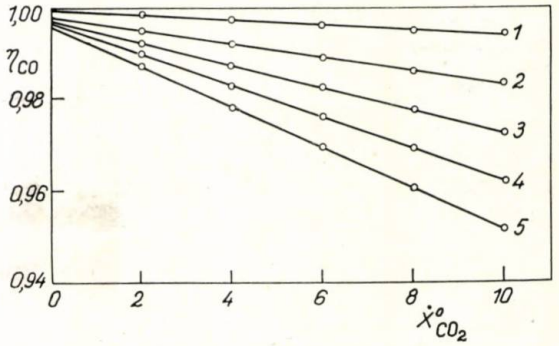


Fig. 5. Variația gradului de transformare la echilibru cu compoziția inițială în bioxid de carbon ($\dot{x}^0_{CO_2}$) la $T = 473°K$, $\dot{x}^0_{H_2O} = 18$:

1 – $\dot{x}^0_{H_2} = 1$; *2* – $\dot{x}^0_{H_2} = 5$; *3* – $\dot{x}^0_{H_2} = 9$; *4* – $\dot{x}^0_{H_2} = 13$; *5* – $\dot{x}^0_{H_2} = 17$.

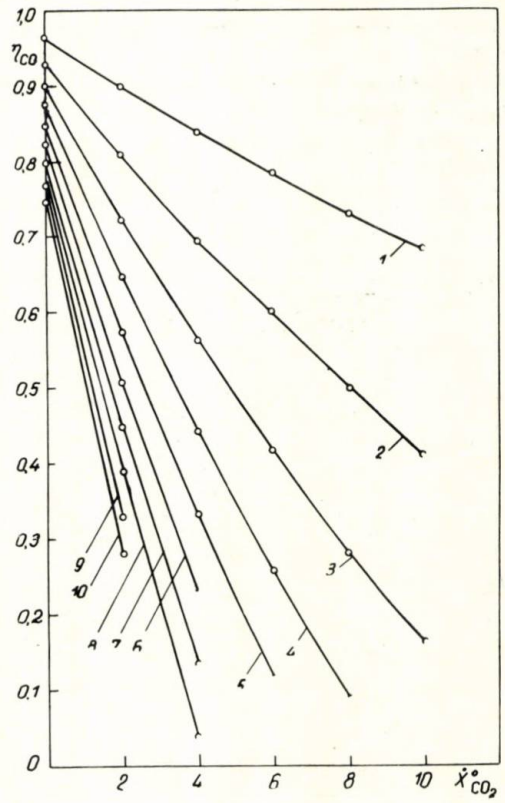


Fig. 6. Variația gradului de transformare la echilibru cu compoziția inițială în bioxid de carbon ($\dot{x}^0_{CO_2}$) la

$T = 673°K$, $\dot{x}^0_{H_2O} = 6$:

1 – $\dot{x}^0_{H_2} = 1$; *2* – $\dot{x}^0_{H_2} = 3$; *3* – $\dot{x}^0_{H_2} = 5$; *4* – $\dot{x}^0_{H_2} = 7$; *5* – $\dot{x}^0_{H_2} = 9$; *6* – $\dot{x}^0_{H_2} = 11$; *7* – $\dot{x}^0_{H_2} = 13$; *8* – $\dot{x}^0_{H_2} = 15$; *9* – $\dot{x}^0_{H_2} = 17$; *10* – $\dot{x}^0_{H_2} = 19$.

Interpretarea diagramelor permite o analiză mai amplă a dependentei gradului de transformare teoretic de condițiile de desfășurare a procesului.

Bilanțurile teoretice

Pentru întocmirea bilanțurilor teoretice de materiale și termice este necesar, firește, să se stabilească, de fiecare dată, condițiile în care se desfășoară procesul. În tabela 2, sînt prezentate valorile numerice ale parametrilor procesului care se desfășoară în

reactoarele cercetate de autori la „temperatură înaltă" și la „temperatură joasă", precum și valorile corespunzătoare ale gradului de transformare la echilibru.

Bilanțurile teoretice de masă obținute în condițiile menționate sînt date în tabelele 3 și 4.

Pe baza valorilor obținute, se calculează „coeficienții teoretici de consum" în procesul analizat, care sînt definite prin relațiile:

$$C_{CO} = \frac{m^{\circ}CO}{m_{H_2} - m^{\circ}H_2} = 14\,\frac{1}{\eta_{CO}}, \text{ [kg/kg]} \qquad (10)$$

$$C_{H_2O} = \frac{m^{\circ}H_2O}{m_{H_2} - m^{\circ}H_2} = 21{,}777\,\frac{\dot{X}^{\circ}H_2O}{\eta_{CO}}, \text{ [Kg/Kg]} \qquad (11)$$

Valorile numerice obținute sînt:

— pentru procesul de conversie de temperatură înaltă:

$$C_{CO} = 16{,}8 \text{ și } C_{H_2O} = 156{,}7$$

— pentru procesul de conversie de temperatură joasă:

$$C_{CO} = 14{,}83 \text{ și } C_{H_2O} = 375{,}5.$$

Aceste date au o deosebită importanță, deoarece reprezintă consumurile specifice minime pentru condițiile date.

Bilanțul teoretic termic s-a întocmit, pentru ambele trepte de conversie, utilizînd ecuația (5), precum și datele numerice privind bilanțurile de masă din tabelele 2, 3 și 4. În final, s-au calculat temperaturile de intrare în strat ale fazelor gazoase pentru cele două trepte de conversie în condițiile date. S-au obținut:

$T_0 = 624{,}465°K$ — pentru conversia de temperatură înaltă;

$T_0 = 483{,}512°K$ — pentru conversia de temperatură joasă.

Tabela 2

PARAMETRII DE DESFĂȘURARE A PROCESULUI ÎN CELE DOUĂ TREPTE DE CONVERSIE

	Conversia de înaltă temperatură	Conversia de joasă temperatură
$\dot{x}^0_{H_2O}$	6	18
$\dot{x}^0_{CO_2}$	0,75	6
$\dot{x}^0_{H_2}$	5	19
T°K	673	503
η_{CO}	0,834	0,945

Prin compararea coeficienților de consum teoretici cu cei reali, se obțin date importante pentru conducerea și perfecționarea procesului industrial.

Concluzii

1. S-au stabilit ecuațiile algebrice de bilanț pentru procesul oxidării catalitice a oxidului de carbon cu vapori de apă.

Tabela 3

BILANȚUL TEORETIC DE MASĂ AL REACTORULUI DE CONVERSIE DE TEMPERATURĂ ÎNALTĂ

Component	Compoziția inițială		Compoziția la echilibru,	
	n°, [Kmol/h]	x°, [Kmol/Kmol]	n, [Kmol/h]	x, [Kmol/Kmol]
CO	630,0	0,06768	104,58	0,01124
H_2O	3780,0	0 40601	3254,58	0,34958
CO_2	472,5	0,05075	997,92	0,10718
H_2	3150,0	0,33834	3675,42	0,39478
N_2	1250,0	0,13426	1250,00	0,13426
CH_4	13,5	0,00145	13,50	0,00145
Ar	14,0	0,00151	14,00	0,00151
Total	9310,0	1,00000	9310,00	1,00000

Tabela 4

BILANȚUL TEORETIC DE MASĂ AL REACTORULUI DE CONVERSIE DE TEMPERATURĂ JOASĂ

Component	Compoziția inițială		Compoziția la echilibru	
	n°, [Kmol/h]	x°, [Kmol/Kmol]	n, [Kmol/h]	x, [Kmol/Kmol]
CO	182,557	0,01961	10,043	0,00108
H_2O	3286,026	0,35295	3113,510	0,33442
CO_2	1095,342	0,11765	1267,856	0,13618
H_2	3468,575	0,37257	3641,091	0,39110
N_2	1250,000	0,13426	1250,000	0,13426
CH_4	13,500	0,00145	13,500	0,00145
Ar	14,000	0,00151	14,000	0,00151
Total	9310,000	1,00000	9310,000	1,00000

2. S-au calculat, cu ajutorul unei mașini cifrice de calcul, valorile gradului teoretic de transformare a oxidului de carbon într-un interval larg de variație a parametrilor de care depinde. O parte din rezultate sînt redate sub formă de diagrame.

3. S-au calculat bilanțurile teoretice în condițiile date și, introducîndu-se termenii de „coeficienți de consum în proces", s-au calculat valorile acestora.

Notații și indici

C	— consum specific, [Kg/Kg/]
C_p	— capacitate calorică molară, [Kcal/Kmol °K]
Ao, Bo, Co	— constante definite prin ecuațiile (6)
$(\Delta H)_0$	— entalpia masei de reacție inițiale [Kcal/h]
(ΔH)	— entalpia masei de reacție finale [Kcal/h]
$(\Delta_R H)$	— efectul termic al procesului [Kcal/h]
$(\Delta H)p$	— pierderi de energie termică [Kcal/h]
$(-\Delta_R H_T^0)$	— efectul termic al reacției [Kcal/Kmol]
K_p	— constanta de echilibru a reacției
$K = \frac{1}{K_p}$	
n	— număr de moli, debit molar [Kmol/h]
x	— fracție molară [Kmol/Kmol]
$\dot{x}$	— raport molar [Kmol/Kmol CO]
η_{CO}	— gradul de transformare a oxidului de carbon
T	— temperatura în proces [°K]
T_0	— temperatura fazei gazoase la intrare [°K]
p	— presiunea parțială [at]
$[\ ]_f$	— faza gazoasă
$[\ ]_s$	— faza solidă
$[K]_s$	— catalizator solid
„O"	— indice pentru masa de reacție inițială

Bibliografie

1. Bortolini, P., Chem. Eng. Science, **9**, nr. 2/3, 1958, p. 135.
2. Atroscenko, V. I. și Bibr, B. J. prikl. him., **32**, nr. 5, 1959, p. 997.
3. Atroscenko, V. I., Jidkov, B. A. și Zasorin, A. P., Kinetika i kataliz, **3**, nr. 4, 1962, p. 605.
4. Șibria, G. G., Morozov, H. M. și Temkin, M. I. Kinetika i kataliz, **6**, nr. 6, 1965, p. 1 115.
5. Raskin, A. I. și Sokolinskii, Iu. A., Him. prom., nr. 7, 1969, p. 520.
6. Haldor, Topsoe, Chim. et Industrie, **94**, nr. 1, 1965, p. 33.
7. Calistru, C. și Leonte, C. Tehnologia substanțelor anorganice. Ed. didactică și pedagogică, București, 1972.
8. Beskov, S. D., Calcule tehnochimice, Ed. tehnică, București, 1970.
9. Rossini, F. D., J. Research Natl. Bur. Standards, **22**, 1939, p. 407.
10. Wagman, D., Kilpatrick, I., Taylor, N., Pitzer, K. și Rossini, F., J. Research Bur. Standards, **34**, 1945, p. 143.
11. Spencer, H. M., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1945, p. 1 859.
12. * * * Spravocinik azotcika, I., Izd. Himia, Moskva, 1967, p. 140.
13. Bortolini, P., Chim. et Industrie., **38**, nr. 10, 1956, p. 857.
14. Matyas, K., Nitrogenipar Budapest. 1955.

◇ ◇ ◇

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

INDUSTRIA CHIMICĂ — PREZENȚĂ IMPORTANTĂ LA TÎRGUL DE TOAMNĂ DE LA LEIPZIG

De două ori în fiecare an, Leipzigul devine pentru opt zile gazda ospitalieră a expozanților din multe țări ale lumii, făcînd din tîrgurile organizate aici adevărate evenimente mondiale. România socialistă a participat de fiecare dată, aducîndu-și o contribuție de seamă la dezvoltarea colaborării între state, la cunoașterea reciprocă, la schimbul de valori, în spiritul coexistenței pașnice, urmînd cursul destinderii în lume, pentru pace și progres.

Leipzigul primea la 1268 privilegiul de a organiza tîrguri pentru încurajarea schimbului de mărfuri. Și dacă de atunci tradiția s-a continuat, și dacă doar cîteva rînduri ne informează că Johann Sebastian Bach a compus pentru oaspeți o cantată executată la celebrul, pe atunci, „Kaffeehaus", tîrgurile de azi s-au impus prin participarea mai largă, prin excelenta organizare, prin faptul că au căpătat noi valențe, demonstrînd dorința tuturor statelor de a colabora în spiritul deplinei egalități.

În această toamnă, România a participat la tîrg cu o bogată gamă de produse care au ocupat 1 000 m² în cadrul diverselor pavilioane. Astfel, întreprinderile românești de comerț exterior au expus mașini și utilaje din nouă domenii ale industriei.

Industria chimică românească a prezentat o gamă variată de produse chimice și petrochimice printre care amintim: acizi, îngrășăminte minerale, produse din fire și fibre sintetice, din materiale plastice, rășini sintetice, materii colorante, produse farmaceutice sau produse chimice de menaj. Produsele uzinei de anvelope „Danubiana" s-au bucurat de un deosebit interes, iar în momentul în care am vizitat pavilionul industriei chimice românești, se stabileau deja contracte cu parteneri din R.D.G. sau Australia. Acest interes din partea specialiștilor și a publicului este revelator pentru dezvoltarea chimiei românești. O cifră este semnificativă: în prezent, față de anul 1950, producția globală a industriei chimice a crescut de aproape 70 de ori, România situîndu-se printre primele țări din lume în ceea ce privește dinamica dezvoltării. Melana românească, produsele de îngrășăminte chimice, cauciucul sintetic românesc — dacă enumerăm numai cîteva din exponatele pavilionului — sînt cunoscute azi pe multe din meridianele globului. Standul industriei chimice românești a reflectat de fapt ponderea acestei ramuri în economia țării și perspectivele ei. Cifrele capătă uneori valențe nebănuite, devenind sinteze ale efortului pe care țara noastră le face în ceea ce privește dezvoltarea chimiei. În numai cinci ani, petrochimia și-a sporit producția de peste patru ori, contribuind într-o măsură tot mai mare la valorificarea superioară a resurselor de țiței, gaze naturale sau alte materii prime. În anul 1975, România, potrivit procentului mediu anual de creștere de 17,5 %, va ocupa aceeași poziție de frunte în ansamblul țărilor cu o industrie chimică modernă, diversificată. Față de anul 1970, producția de îngrășăminte chimice va crește de la 895 300 t la 2 760 000 t; producția de cauciuc sintetic va crește de la 61 234 t la 147 000 t; producția materialelor plastice și a rășinilor sintetice va crește de peste două ori, iar producția de fire și fibre sintetice va crește de la 76 613 t la 170 000 t. Tîrgul de la Leipzig a demonstrat posibilitățile industriei chimice românești de lărgire a cooperării cu țările socialiste, cu celelalte țări.

Țara gazdă a prezentat, în diverse standuri, produse ale industriei sale chimice, de la instalații pînă la bunuri de consum de înaltă calitate. Multe din produse, procedee și instalații constituie rezultatul cooperării economice și științifice cu țările socialiste. Uzinele din Leuna prezintă procedeele producerii de emolienți și solvenți, standurile combinatului de fibre sintetice din Rudolfstadt-Schwarza prezintă, cu ajutorul a numeroase scheme, fluxul de producție. VEB Maschinen- und Apparatenbau Grimma, expun pentru prima oară, schimbători de căldură aer, folosiți în instalațiile de rafinare a petrolului. 60 % din producția acestui combinat este constituită din materiale noi care necesită tehnologii noi. Instalația de fabricat fibre din poliester cu o capacitate de 24 000 t, sau instalațiile pentru produsele petrochimice sînt cîteva jaloane care marchează dezvoltarea acestei ramuri în R.D.G. Procedeele de extragere a parafinelor din petrol, licențele noi de fabricare a fibrelor sintetice, cum ar fi fibrele de poliacrilonitril,

exprimă potenţialul ţării gazdă în soluţionarea eficientă a problemelor tehnico-ştiinţifice.
Un simpozion internaţional a fost consacrat rezultatelor obţinute în utilizarea catalizatorilor tehnici în industria chimică. Mai mult de 200 de experţi au participat la un fructuos schimb de păreri. Acest simpozion a inaugurat, de fapt, programul manifestărilor ştiinţifice şi tehnice din cadrul Tîrgului de toamnă. Specialiştii au arătat, în expunerile lor, care sînt centrele de interes şi tendinţele în domeniul transformării petrolului brut în produse utile; ameliorarea catalizatorilor existenţi ar oferi posibilitatea creşterii productivităţii instalaţiilor deja în funcţiune.
Între 5 şi 7 septembrie a avut loc un congres ştiinţific consacrat tehnologiei fabricării şi transformării materiilor fibroase chimice, ca şi folosirii produselor industriei chimice în industria textilă. Folosirea de procedee noi în chimie, farmacie şi în industria alimentară, protecţia mediului în combinatele petrochimice, aparate chimice construite în bloc, au fost cîteva din temele altor simpozioane şi reuniuni.
Primele zile ale tîrgului de toamnă au fost deja caracterizate printr-o susţinută activitate comercială şi de negocieri intense. Exponatele industriei chimice au suscitat un viu interes din partea personalităţilor oficiale prezente, a delegaţiilor economice, a oamenilor de afaceri din numeroase ţări. Vizita efectuată la tîrg de către Mihail Florescu, ministrul industriei chimice al Republicii Socialiste România a fost remarcată de cercurile economice din ţara gazdă şi din alte ţări. În discursul pronunţat cu ocazia conferinţei de presă, ministrul relaţiilor economice externe al R.D.G., Horst Sölle, arăta, printre altele, că s-au încheiat convenţii importante cu Republica Socialistă România.
Între R.S.R. şi R.D.G. s-au dezvoltat şi se dezvoltă relaţii strînse de colaborare în diverse domenii economice. R.D.G. face parte dintre partenerii comerciali importanţi ai României. Astfel, volumul schimburilor de mărfuri dintre cele două ţări a crescut de 4 ori în ultimele două decenii. Volumul comercial al anului 1973 corespunde deja celui din anul 1975. O importanţă deosebită s-a acordat cooperării în domeniul industriei chimice. La acest tîrg 22 de ţări au prezentat produse ale industriei chimice. Uniunea Sovietică a făcut cunoscute realizările din acest domeniu prin grafice şi machete, prin instalaţia de fabricat polietilenă „Polymir-50", cu o producţie de 50 000 t/an. Se remarcă rezultatele cooperării cu celelalte ţări socialiste, în domeniul cercetărilor asupra catalizatorilor, în producţia de materiale plastice etc. R. P. Polonă a fost prezentă la tîrg prin produsele întreprinderii de comerţ exterior Ciech, R. S. Cehoslovacă prin Chemapol, R. P. Ungară prin Chemolimpex, R. P. Bulgaria prin Chimimport şi Neftochim. În cadrul relaţiilor economice cu ţările socialiste, R.D.G. a participat la realizarea sau conceperea unor instalaţii chimice cum ar fi cele de fabricarea fibrelor din poliester, în colaborare cu U.R.S.S. etc.
Pentru prima oară, Uzinele chimice Rhone-Poulenc din Franţa au expus, în cadrul tîrgului produse chimice şi farmaceutice, fibre sintetice.
Eforturile de lărgire a relaţiilor economice în spiritul avantajului reciproc, al deplinei egalităţi şi-au găsit reflectarea şi în pavilioanele altor state. Standul trustului petrochimic italian ENI a grupat întreprinderi ale industriei chimice bazate pe întrebuinţarea materiilor prime din petrol şi gaze naturale. Lista expozanţilor a cuprins printre altele participarea unor grupuri chimice sau firme, cum ar fi: Solvay (Belgia), Bayer A. G. Farbwerke Hoechst AG şi BASF (R.F.G.), Shell şi ICI (Marea Britanie), Ciba Geigy (Elveţia), Du Pont şi DOW Chemical (Statele Unite), Asbestos Corporation Ltd. (Canada).
Prezenţa a numeroşi oameni de afaceri, a delegaţiilor comerciale a oferit largi posibilităţi de negociere.
Tîrgul de toamnă de la Leipzig a demonstrat încă o dată dorinţa de colaborare şi cooperare dintre state. Exponatele româneşti s-au bucurat de aprecierea publicului, a specialiştilor, iar produsele chimice româneşti au făcut dovada a ceea ce înseamnă paşii pe care România i-a străbătut în dezvoltarea sa. Prezenţa ţării noastre în marile competiţii economice mondiale, înalta competitivitate a produselor româneşti confirmă politica partidului şi statului nostru, de dezvoltare a tuturor ramurilor economiei, dorinţa României de a colabora cu toate ţările lumii.

SIMPOZIONUL DE INGINERIA PROCESELOR CHIMICE

Piatra Neamţ, 26—30 sept. 1973

Între 26 şi 30 septembrie 1973, a avut loc, la Piatra Neamţ, Simpozionul de ingineria proceselor chimice, organizat de Facultatea de chimie industrială a Institutului politehnic—Iaşi, în colaborare cu Combinatul de îngrăşăminte chimice Piatra Neamţ.
Simpozionul a constituit o interesantă manifestare ştiinţifică, reunind un mare număr de specialişti din învăţămîntul superior, cercetare şi producţie. Astfel, au participat reprezentanţi ai Ministerului Industriei Chimice, ai institutelor de cercetări şi proiectări de specialitate, specialişti din marile unităţi ale industriei chimice, cadre didactice din învăţămîntul superior, cercetători ştiinţifici.
Deschiderea lucrărilor a avut loc în prezenţa tovarăşilor Aurel Muşat, secretar al Comitetului Judeţean Neamţ al P.C.R., vicepreşedinte al Consiliului popular judeţean şi a tov. Vasile Gherasim prim-secretar al Comitetului municipal Piatra Neamţ al P.C.R., preşedintele Consiliului popular municipal.
În salutul adresat participanţilor din partea biroului Comitetului judeţean de partid, tov. Aurel Muşat a subliniat importanţa industriei chimice, ca ramură a economiei naţionale, care în ultimii 10—12 ani, a cunoscut o dezvoltare deosebit de rapidă. Pentru aceste considerente, a arătat vorbitorul, cadrelor tehnice din acest sector le revin sarcini foarte importante.
Tov. A. Muşat a relevat, de asemenea, importanţa acestei manifestări, exprimîndu-şi convingerea că prin comunicările prezentate simpozionul va reuşi să realizeze o unitate de vederi între specialişti, care va contribui nemijlocit la dezvoltarea şi perfecţionarea permanentă a nivelului tehnic al industriei chimice româneşti.
Ing. Mihai Vicol, director general al Combinatului de îngrăşăminte chimice Piatra Neamţ, a arătat că Simpozionul de inginerie a proceselor chimice, prima manifestare de acest gen din ţară, va aduce o substanţială şi valoroasă contribuţie la dezvoltarea cercetărilor viitoare în domeniul ingineriei chimice, la o mai strînsă legătură a acestora cu cerinţele producţiei.
Dr. Eugeniu Niculescu-Mizil, din partea Ministerului industriei chimice, a relevat rolul simpozionului, ca schimb de experienţă între cadrele cu activităţi şi preocupări comune, ceea ce va duce la o folosire mai raţională a mijloacelor materiale şi umane, contribuind astfel la dezvoltarea industriei chimice în ţara noastră.
Au mai luat cuvîntul, cu prilejul şedinţei de deschidere, prof. Ion Curievici, decanul Facultăţii de chimie industrială din cadrul Institutului politehnic—Iaşi şi ing. Vasile Belizna, directorul general al Centralei de fibre chimice—Săvineşti.
Comunicările prezentate în cadrul simpozionului şi-au propus abordarea unor probleme de mare actualitate în domeniul ingineriei proceselor chimice, cum ar fi: mecanisme de reacţie, cinetica şi termodinamica reacţiilor, modelarea reactoarelor chimice, modelarea schemelor tehnologice complexe, modelarea matematică şi optimizarea instalaţiilor de rectificare, folosirea calculatoarelor electronice pentru optimizarea proceselor chimice etc.
Lucrările simpozionului privind problemele generale ale ingineriei proceselor chimice au continuat în cadrul şedinţei plenare. De un deosebit interes s-a bucurat lucrarea „Modelarea matematică, instrument important al ingineriei chimice pentru optimizarea proceserol tehnologice", elaborată de ing. M. Florescu, ministrul industriei chimice, care a prezentat noi orientări în domeniul activităţii de inginerie chimică în ţara noastră, tendinţe actuale în simularea, modelarea şi optimizarea proceselor chimice. Au fost analizate tendinţele actuale pe plan mondial şi stadiul realizărilor, în acest domeniu, în ţara noastră, tehnicile şi concepţiile moderne ale ingineriei chimice şi posibilităţile de aplicare a calculatoarelor electronice în modelarea proceselor chimice.
Lucrările şedinţei plenare au cuprins, de asemenea, comunicarea „Ingineria proceselor chimice o nouă ramură a ştiinţelor de inginerie chimică" de prof. C. Calistru şi conf. C. Leonte, de la Facultatea de chimie industrială—Iaşi, în care s-a expus evoluţia ştiinţelor de inginerie chimică, subliniindu-se faptul că în prezent acestea reprezintă un ansamblu de discipline bine structurat.
Ştiinţele de inginerie chimică şi, în special, ingineria proceselor chimice şi tehnologiile concrete precizează sarcinile inginerului chimist şi, ca urmare, specializarea acestuia în domeniul ingineriei chimice îi oferă un orizont larg şi formaţia de om de ştiinţă.
Lucrarea „Model matematic pentru simularea bilanţului de materiale al unui

sistem chimic complex", prezentată de dr. ing. L. Badea din cadrul Ministerului Industriei Chimice, a fost deosebit de interesantă, prin faptul că modelul matematic stabilit poate fi folosit la simularea bilanțului de materiale al unei scheme tehnologice complexe. Efectuînd o serie de transformări matematice, se obține un sistem de ecuații care permite simularea, cu ajutorul calculatorului electronic, a diferitelor variante de bilanț de materiale prin modificarea datelor inițiale.

Prof. I. Curievici, în lucrarea „Modalități de dezvoltare a capacității de modelare matematică a viitorilor ingineri chimiști", a arătat că, urmare a dezvoltării tehnicii moderne de calcul, modelul matematic a ieșit din sfera interesului academic și a devenit un instrument nelipsit atît pentru proiectare, cît și pentru exploatarea instalațiilor chimice, el stînd la baza automatizării și optimizării proceselor. Autorul a subliniat necesitatea formării capacității de modelare matematică a viitorilor ingineri chimiști.

Deosebit de interesantă a fost lucrarea intitulată „Modelarea pe calculatoare electronice a instalațiilor chimice", de dr. ing. I. Grigoriu cu aplicabilitate în industria sodei.

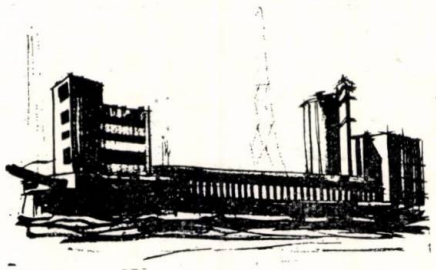
În zilele următoare lucrările s-au desfășurat pe secții, și anume: secția ingineria proceselor chimice anorganice și ingineria proceselor chimice organice.

Dintre lucrările prezentate în cadrul secțiilor menționăm: „Rolul factorilor economici în activitatea de modelare a proceselor chimice" de dr. E. Niculescu-Mizil și dr. ing. L. Badea; „Optimizarea instalațiilor complexe de rectificare" de dr. ing. M. Ionescu-Bălcești; „Secvența de calcul al schemelor complexe interconectate" de ing. V. Pamfil; „Reactoare pentru sinteza amoniacului" de ing. L. Fodor; „Elaborarea bilanțurilor în procesul obținerii gazului brut pentru sinteza amoniacului" de prof. ing. C. Calistru, ing. I. Siminiceanu, ing. C. Hagiu, ing. C. Petrilă; „Modelarea matematică a procesului de oxidare a oxidului de carbon" de prof. ing. C. Calistru, ing. I. Siminiceanu; „Contribuții la modelarea procesului de oxidare a oxidului de azot" de prof. ing. C. Calistru, ing. I. Siminiceanu, ing. E. Teodoru, ing. B. Antoniuc; „Cercetări privind modelarea macrocinetică și matematică a descompunerii termice a bicarbonatului de sodiu. I. Teoria procesului", de prof. ing. C. Calistru, ing. L. Ifrim; „Modelarea procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf. I. Stabilirea modelelor macrocinetice și matematice" de prof. ing. C. Calistru, ing. J. Balasanian, dr. ing. I. Grigoriu, ing. A. Szep; „Posibilități de creștere a gradului de transformare a bioxidului de sulf în instalațiile de acid sulfuric" de prof. ing. C. Calistru, ing. J. Balasanian, dr. ing. I. Grigoriu; „Cinetica absorbției la purificarea lichidelor prin metoda de contact" de prof. M. A. Kerdivarenko; „Modelarea procesului de prăjire a piritelor. I. Influența granulației" de prof. ing. C. Calistru, dr. ing. I. Grigoriu, ing. J. Balasanian; „Verificarea modelului matematic la descompunerea termică a carbonatului de magneziu" de ing. V. Paczai; „Cercetarea procesului de descompunere termică a carbonatului de calciu precipitat" de conf. dr. ing. C. Leonte, ing. I. Ifrim, prof. ing. C. Calistru, ing. Gh. Mihăilă, chim. I. Nițu, ing. Șt. Ritter; „Studii asupra cineticii reacțiilor de oxidare catalitică a *o*-xilenului și a principalilor produși intermediari și analiza posibilității de utilizare a datelor cinetice în calculele de inginerie a reactorului" de dr. ing. Gr. Pop, ing. R. Boeru, chim. I. Suciu; „Călduri de amestecare în sistem de parafine, naftene, aromate" de ing. Fr. Gothard, ing. D. Breban; „Acetonitril solvent selectiv la separarea butenelor și a butadienei" de ing. I. Antonescu, chim. R. Lipkovics, ing. M. Mihăilescu; „Echilibrul lichid-vapori N-butan-butadienă 1, 3" de ing. Gh. Andreescu, ing. I. Antonescu, chim. R. Lipkovics, ing. M. Mihăilescu; „Echilibrul vapori tricloretilenă-percloretilenă" de ing. S. Dumitrescu, chim. R. Lipkovics, ing. M. Mihăilescu; „Separarea alcoolilor C5-C20 din amestecul complex obținut prin hidrogenarea acizilor grași" de ing. M. Georgescu, ing. M. Mihăilescu; „Contribuții la studiul cineticii de formare a acidului adipic prin oxidarea ciclohexanolului cu acid azotic" de ing. S. Matache, ing. I. Telembici, ing. M. Iosif; „Alchilarea cu propenă a hidrocarburilor metilaromatice în regim difuzional" de chim. I. Muja, ing. F. Obogeanu, ing. Gh. Andreescu; „Optimizarea procesului de hidroperoxidare a izopropil-benzenului în flux continuu prin modelare statistică" de matematician N. Calciu, ing. L. Csomontanyi, ing. I. Vlad; „Optimizarea prin modelarea statistică a procesului de sinteză a orto-secundar-butilfenolului prin alchilarea catalitică a fenolului cu butenă" de matematician — N. Calciu, dr. ing. Gr. Popa, ing. M. Laba, ing. C. Roncea.

Cu ocazia simpozionului, a fost organizată vizitarea Combinatului de îngrășăminte chimice — Piatra Neamț și Combinatul de fibre sintetice — Săvinești.

Discuțiile care au avut loc în cadrul mesei rotunde, organizată cu ocazia încheierii lucrărilor simpozionului, au scos în evidență necesitatea unor asemenea întîlniri, precum și rolul important al acestora în dezvoltarea schimburilor de vederi între cei ce activează în domeniul ingineriei chimice.

Această manifestare a constituit un prilej de retrospectivă critică, de cunoaștere a metodelor folosite, precum și a preocupărilor și perspectivelor de dezvoltare a ingineriei chimice, în următorii ani.



P. Szentgyörgyi

RECUPERAREA NICHELULUI DIN CATALIZATORI OTRĂVIȚI

Catalizatorii de nichel, după o anumită perioadă de întrebuințare în instalații productive sau experimentale, prezintă activități catalitice mai scăzute decît activitatea inițială. Cauzele principale ale acestei scăderi sînt următoarele:

1. Degradarea pastilelor de catalizator prin sfărîmare.
2. Scăderea suprafeței specifice a catalizatorului prin îmbătrînire.
3. Acoperirea suprafeței catalizatorului cu substanțe rășinoase, ulei, cocs etc., provenite din gazele reactante (acoperirea fizică a catalizatorului).
4. Otrăvirea centrilor activi (acoperirea chimică a catalizatorului).

Dacă scăderea activității catalitice se datorește primelor două cauze, catalizatorul se numește uzat, iar dacă ultimele două cauze sînt responsabile pentru scăderea activității, catalizatorul este otrăvit. Otrăvirea catalizatorului poate fi ireversibilă (acoperirea suprafeței catalizatorului cu sulf, mercur, uleiuri etc.), sau reversibilă (acoperirea suprafeței cu oxigen).

În cazul otrăvirii reversibile a catalizatorului, se poate aplica un tratament de regenerare, care constă în hidrogenarea catalizatorului la o temperatură cuprinsă între 150 și 350°C. Temperatura regenerării se alege în funcție de natura și gradul otrăvirii. După această regenerare, catalizatorul își redobîndește numai parțial activitatea, deoarece, în timpul otrăvirii și regenerării, au loc o serie de procese fizico-chimice ireversibile, care schimbă parțial natura suprafeței catalizatorului.

În cele mai multe cazuri, cele patru cauze care determină scăderea activității catalitice apar simultan. În aceste cazuri, regenerarea catalizatorului nu mai dă rezultate suficient de bune și, din acest motiv, catalizatorul, uzat și otrăvit în timpul funcționării, trebuie schimbat cu o încărcătură nouă, cu activitate catalitică ridicată.

Catalizatorul uzat și otrăvit, scos din instalații, constituie o sursă de materii prime pentru fabricația catalizatorilor. La recuperarea nichelului din astfel de catalizatori, trebuie să se țină seama de substanțele care au provocat otrăvirea, fiindcă ele pot impurifica sarea de nichel obținută în urma recuperării, făcînd-o, în acest fel, inaptă pentru prepararea unei noi șarje de catalizator. În aceste cazuri, se impune o purificare chimică a sării de nichel, înainte de întrebuințare.

În articolul de față, ne vom ocupa numai cu recuperarea nichelului și cromului din catalizatorii de nichel-oxid de crom [1]. Recuperarea nichelului din catalizatorul nichel-oxid de aluminiu, purificarea sărurilor obținute după recuperare, precum și metodele de analiză folosite în aceste operații, au fost descrise într-un alt articol [2].

Recuperarea nichelului și a cromului din catalizatorii uzați și otrăviți, precum și dintr-o serie de subproduse ale preparării catalizatorului nichel-oxid de crom și nichel-trioxid de aluminiu, are două faze importante: solubilizarea catalizatorului (sau a materialului solid în general) și cristalizarea sării de nichel și crom. În continuare, se vor descrie experiențele care au servit la determinarea condițiilor optime pentru realizarea acestor două faze.

Solubilizarea catalizatorului

Cea mai avantajoasă metodă de solubilizare a catalizatorului este metoda de dizolvare în acid azotic, deoarece în acest mod nu se introduc ioni străini în operațiunile de recuperare, ioni străini care sînt incompatibili, fie cu prepararea, fie cu analiza catalizatorului (anionul sulfat este incompatibil cu prepararea, cel de clor, cu analiza catalizatorului). Soluția de azotați, ce se obține după dizolvarea catalizatorului, se poate utiliza, după o prealabilă filtrare, eventual și purificare, ca atare, pentru prepararea catalizatorului nichel-oxid de crom.

Solubilizarea catalizatorului s-a efectuat cu acid azotic 30%, în felul următor:

Probele 1 și 2: Într-un pahar Berzelius, s-au încălzit 50 ml acid azotic 30% la 80°C, apoi s-au adăugat 3 g catalizator stabilizat. Conținutul paharului s-a încălzit timp de $1^1/_2$ oră. În timpul încălzirii, a avut loc și evaporarea apei din pahar, ceea ce a dus și la concentrarea soluției.

Probele 3—13: Acidul azotic s-a turnat într-un balon cu fund rotund și s-a adus la fierbere. S-au adăugat, treptat, 3 g catalizator, în așa fel, încît să se constate numai o spumare moderată, cauzată de degajarea vaporilor nitroși ce au rezultat din reacția acidului azotic cu catalizatorul. După terminarea adăugării catalizatorului, s-a așezat un refrigerent cu reflux la gura balonului de dizolvare, realizînd astfel fierberea cu reflux a conținutului balonului.

Proba 14: Încălzirea conținutului balonului a fost făcută numai pînă la 80—100°C, fără a utiliza refrigerentul de reflux.

Probele 15—21: Catalizatorul s-a așezat în balonul cu fund rotund. S-au mai adăugat 7,5 ml apă distilată, pentru a obține o suspensie de catalizator.

Tabela 1

DIZOLVAREA CATALIZATORULUI ÎN ACID AZOTIC 30%

Cantitatea de catalizator stabilizat 3 g
timp de fierbere: 2 ore

Nr. probei	ml HNO_3 30%	Ni % dizolvat	Cr % dizolvat	Ni/Cr în soluție	Randament g cristale	Ni/Cr în cristale
1	50	68	12	5,6	—	—
2	50	65	10	6,0	6,59	12
3	50	67	11	5,4	5,38	12
4	40	70	12	5,3	3,64	12
5	30	71	12	5,4	4,36	17
6	25	76	12	5,8	3,25	29
7	20	73	12	5,2	5,17	24
8	15	71	11	5,9	4,23	—

Tabela 2

INFLUENȚA TIMPULUI DE FIERBERE ASUPRA DIZOLVĂRII

Cantitatea de catalizator stabilizat, dizolvat în 25 ml HNO_3 30%: 3 g

Nr. probei	Timp de fierbere	Ni % dizolvat	Cr % dizolvat	Ni/Cr în soluție	Randament g cristale	Ni/Cr în cristale
6	2 ore	76	12	5,8	3,25	29
9	1 1/2 ore	71	12	5,4	5,4	17
10	1 oră	69	11	5,3	4,68	30
11	3/4 ore	69	11	5,6	3,07	17
12	1/2 ore	68	11	5,8	—	—
13	1/4 ore	58	7	8,0	3,11	34

S-au adăugat 12,6 ml acid azotic 47% la conținutul balonului care în prealabil, s-a adus la fierbere. După ce toată cantitatea de acid azotic a fost adăugată, s-a continuat fierberea cu reflux timp de 2 ore.

După terminarea solubilizării, conținutul balonului s-a filtrat la trompă. Soluția obținută s-a adus la 50 ml și s-a analizat pentru conținutul de nichel și crom. Apoi s-a concentrat, s-a răcit și s-a depus la cristalizare. Cristalizarea a fost provocată prin frecarea peretelui cristalizorului cu o baghetă de sticlă. După 16 ore de ședere, cristalele s-au filtrat, s-au uscat la trompă, apoi s-au analizat pentru determinarea conținutului de nichel și crom.

Pentru interpretarea datelor din tabele, amintim că analiza catalizatorilor stabilizați indică următoarea compoziție medie [2]: nichel — 70—75%, crom — 12—13% umiditate — 1—5%, oxigen (din Cr_2O_3) — 6%, oxigen legat de nichel (oxigen, care stabilizează catalizatorul) — 5—10%. Luînd în considerare și condițiile de dizolvare descrise mai înainte, rezultatele experimentale din tabelele ce urmează ne dau o imagine a condițiilor optime de dizolvare.

Din datele tabelei 1, reiese că, pentru a face o solubilizare completă a catalizatorului nichel-oxid de crom, trebuie efectuată fierberea cu reflux. Temperatura fierberii în aceste condiții este 110°C. Nichelul se dizolvă ușor, dizolvarea fiind însoțită de degajarea vaporilor nitroși. Culoarea inițială, gri, a suspensiei, treptat, se transformă în culoarea verde a azotatului de nichel și a Cr_2O_3 nedizolvat. Dizolvarea oxidului de crom are loc încet, în timpul fierberii cu reflux. Dacă nu se face fierberea cu reflux, dizolvarea oxidului de crom este incompletă. Excesul de acid azotic nu accelerează simțitor dizolvarea. S-a constatat că, pentru solubilizarea totală a 3 g catalizator stabilizat, sînt suficienți, 20 ml acid azotic 30%. Cu 15 ml din acest acid, dizolvarea este incompletă. S-a mai constatat că nichelul se dizolvă preferențial. Soluția obținută după dizolvarea totală sau parțială a catalizatorului este de culoare verde, care, prin răcire la temperatura camerei, devine albastră. Trecerea culorii verzi la culoarea albastră indică prezența cromului în soluție.

În tabela 3, sînt trecute experiențele care au avut scopul de a studia influența timpului de fierbere asupra solubilizării. Solubilizarea completă este atinsă după $1^1/_2$—2 ore de fierbere. La o oră de fierbere, solubilizarea poate fi considerată terminată, dacă se admit pierderi mici de Ni și Cr. Sub o oră de fierbere, solubilizarea este incompletă și se observă solubilizarea preferențială a nichelului.

Din datele tabelei 3, rezultă că dizolvarea catalizatorului se poate efectua ușor și fără pericolul spumării, dacă acidul azotic se adaugă la o suspensie de catalizator. Cantitatea de apă și de acid azotic 47% s-a calculat pentru a fi echivalenta cu 20 ml acid azotic 30%, asigurînd în acest fel dizolvarea completă în cantitatea minimă de acid azotic. Re-

Tabela 3

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA DIZOLVĂRII

Cantitatea de catalizator stabilizat: 3 g
Timpul încălzirii: 2 ore

Nr. probei	Temperatura, °C	Ni% dizolvat	Cr % dizolvat
14	80		
	100	65	7
15	107	73	11
16	110	80	13

Tabela 4

RECUPERAREA NICHELULUI ȘI A CROMULUI DIN CATALIZATORI ȘI SUBPRODUȘII PREPARĂRII CATALIZATORULUI, OBȚINUȚI PRIN METODE DIFERITE [2].

Cantitatea de materiale: 3 g
Dizolvant: 7,5 ml apă + 12,6 ml HNO_3 47%

Nr. probei	Denumirea materialului	Ni % dizolvat	Cr % dizolvat
16	Catalizator obținut prin cotopirea azotaților de Ni și Cr	80	13
17	Catalizator obținut prin coprecipitarea Ni și Cr	70	11
18	Catalizator obținut prin cotopirea azotatului de nichel și a anhidridei cromice	73	12
19	Oxid negru (catalizator neredus)	68	14
20	Oxid verde (catalizator neredus)	63	4
21	Carbonat bazic	44	8

zultă, de asemenea, că, deşi reacţia de dizolvare porneşte la 70—80°C cu dizolvarea nichelului, operaţia trebuie efectuată la o temperatură ce corespunde fierberii soluţiei de acid azotic.

Deoarece recuperarea nichelului se efectuează din catalizatori obţinuţi pe căi diferite, precum şi dintr-o serie de subproduşi ai preparării, în tabela 4 am trecut cîteva experienţe, care au avut scopul de a dizolva aceste materiale integral. Se poate constata că recuperarea nichelului şi a cromului este posibilă în toate cazurile.

Cristalizarea azotatului de nichel şi a azotatului de crom

Primele experienţe privind studiul cristalizării azotatului de nichel, a azotatului de crom şi a amestecului lor, au fost efectuate cu soluţia obţinută după dizolvarea catalizatorului. Această soluţie, după ce s-a luat o probă pentru determinarea conţinutului de nichel şi crom, s-a concentrat şi s-a depus la cristalizare, timp de 48 ore. Concentraţia minimă a nichelului şi a cromului în soluţia depusă la cristalizare a trebuit să fie 0,14 g Ni/ml + 0,03 g Cr/ml, pentru ca să se constate un început de cristalizare. La o concentraţie de 0,18 g Ni/ml + 0,03 g Cr/ml, cristalizarea a fost abundentă, dar încă cu randament nesatisfăcător. Cristalizarea cu randament corespunzător a avut loc abia la o concentraţie de 0,20 g Ni/ml + 0,03 g Cr/ml. La o concentraţie de 0,24 g Ni/ml, toată apa conţinută în soluţie s-a înglobat ca apă de cristalizare în cristalele formate, astfel că nu s-a mai obţinut un amestec de cristale şi ape mume de cristalizare, ci o masă compactă, cristalizată cu totul necorespunzător. Se mai remarcă faptul că aciditatea soluţiei depuse la cristalizare a crescut în timpul cristalizării, tot în urma înglobării apei ca apă de cristalizare.

În tabela 5, sînt prezentate patru experienţe privind cristalizarea azotatului de nichel şi crom, din soluţia obţinută prin dizolvarea catalizatorului în acid azotic. Proba I corespunde unei soluţii suprasaturate, la care a fost nevoie să se adauge apă distilată, pentru a evita cristalizarea compactă. Cantitatea de apă adăugată în timpul cristalizării a fost astfel calculată, încît volumul total al soluţiei să corespundă unei concentraţii de 0,2 g Ni/ml. Din datele tabelei, mai rezultă şi concluzia că nichelul se concentrează în timpul cristalizării în cristalele separate, iar cromul în apele mume.

Alt parametru determinat pentru controlul procesului de cristalizare a fost densitatea soluţiei depuse la cristalizare. Experimental, s-a determinat că această densitate trebuie să fie 1,53—1,55, pentru ca cristalizarea să aibă loc în condiţii bune; totodată, soluţia depusă la cristalizare trebuie să fie puternic acidă (tabela 6).

Tabela 6

DENSITATEA LA TEMPERATURA CAMEREI A SOLUŢIILOR DEPUSE LA CRISTALIZARE

Nr. probei		1	2
Concentraţia soluţiei	gNi/ml	0,212	0,217
	gCr/ml	0,0252	0,0357
Densitatea soluţiei	g/ml	1,55	1,53—1,54
Concentraţia HNO_3 în ape mume	mval/ml	5	4,2

Întrucît experienţele au arătat că randamentul de cristalizare a amestecului format din azotatul de nichel şi azotatul de crom depinde foarte mult de aciditatea soluţiilor depuse la cristalizare, într-un

Tabela 5

CRISTALIZAREA AZOTATULUI DE NICHEL ŞI CROM DIN SOLUŢIA OBŢINUTĂ PRIN DIZOLVAREA CATALIZATORULUI NICHEL – OXID DE CROM

Nr. probei		1	2	3	4
Cantitatea de catalizator dizolvat	g	35	38	5	—
Concentraţia soluţiei înainte de concentrare	g Ni/ml	0,106	0,108	—	—
	g Cr/ml	0,0149	0,0142	—	—
Raportul Ni/Cr în soluţie înainte de concentrare		6,3	6,7	5,5	—
Concentraţia soluţiei depuse la cristalizare	g Ni/ml	0,232	0,1905	0,197	0,209
	g Cr/ml	0,0318	0,0261	0,028	0,0342
Raportul Ni/Cr în soluţia depusă la cristalizare		6,4	6,4	—	5,4
Apă adăugată în timpul cristalizării	ml	15	0	0	0
Compoziţia cristalelor	g Ni/g	0,178	0,189	0,200	0,189
	g Cr/g	0,00818	0,0039	0,0105	0,00462
Raportul Ni/Cr în cristale		17,6	42,7	16,7	36
Compoziţia apei mume de cristalizare	g Ni/ml	0,175	0,190	0,170	0,158
	g Cr/ml	0,0296	0,047	0,041	0,0453
Raportul Ni/Cr în apele mume		5,2	3,6	3,6	3,5
Cantitatea de cristale	g	40,8	48	14,36	41,3
Cantitatea de ape mume	ml	85	77	4,5	63
Cantitatea de cristale în ape mume (necrist.)	g	93	102	—	71
Cantitatea totală de azotaţi	g	134	150	13,3	112
Randamentul la cristalizare	%	30	32	33	37

Tabela 7

CRISTALIZAREA AZOTATULUI DE NICHEL ŞI A AZOTATULUI DE CROM DIN SOLUŢII DE ACID AZOTIC

Azotatul de nichel Nr. probei		1	2	3	4	5
Concentraţia soluţiei depuse	gNi/ml	0,252	0,252	0,252	0,252	0,252
la cristalizare	mval/HNO_3/ml	—	0,7	1,3	2,0	2,6
Compoziţia apei mume	gNi/ml	0,285	0,238	0,245	0,218	0,197
	mval HNO_3/ml	0	0,7	2,0	3,4	4,7
Randament de cristalizare	%	13	10	48	68	74
Azotatul de crom Nr. probei		1	2	3	4	5
Concentraţia soluţiei depuse	gCr/ml	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
la cristalizare	mval HNO_3/ml	—	0,6	1,2	1,7	2,3
Compoziţia apei mume	gCr/ml	0,143	0,132	0,116	0,0935	0,0596
	mval HNO_3/ml	0,8	1,6	3,0	5,0	7,6
Randament de cristalizare	%	67	71	78	95	98

Tabela 8

CRISTALIZAREA AMESTECULUI DE AZOTAT DE NICHEL ŞI AZOTAT DE CROM DIN SOLUŢII DE ACID AZOTIC

Concentraţia soluţiei de azotat de nichel depusă la cristalizare: 0,213gNi/ml

Nr. probei		1	2	3	4	5
Concentraţia în HNO_3 a soluţiei depuse la cristalizare	mval HNO_3/ml	—	0,6	1,2	1,8	2,4
Raportul Ni/Cr în soluţia depusă la cristalizare		5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Compoziţia cristalelor	gNi/g	0,222	0,218	0,215	0,206	0,199
	gCr/g	0,0009	0,0026	0,0025	0,0049	0,0056
Raportul Ni/Cr în cristale		207	74	76	37	31
Compoziţia apei mume	gNi/ml	0,231	0,234	0,188	0,174	0,158
	gCr/ml	0,0394	0,0450	0,0460	0,0467	0,051
Raportul Ni/Cr în ape mume		5,2	4,6	3,6	3,2	2,7
Concentraţia în HNO_3 a apei mume	mval/ HNO_3/ml	0,19	0,88	1,54	2,5	3,2
Randament de cristalizare	%	16	37	39	53	61

Tabela 9

CRISTALIZAREA AMESTECULUI DE AZOTAT DE NICHEL ŞI AZOTAT DE CROM DIN SOLUŢII DE ACID AZOTIC

Concentraţia soluţiei de azotat de nichel depusă la cristalizare: 0,214gNi/ml

Nr. probei		1	2	3	4	5
Concentraţia în HNO_3 a soluţiei depuse la cristalizare	mval HNO_3/ml	—	0,6	1,1	1,7	2,2
Raportul Ni/Cr în soluţia depusă la cristalizare		5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Compoziţia cristalelor	gNi/g	0,217	0,218	0,238	0,217	0,204
	gCr/g	0,00283	0,00241	0,00227	0,00270	0,00527
Raportul Ni/Cr în cristale		67	80	71	71	34
Compoziţia apei mume	gNi/ml	0,238	0,223	0,186	0,172	0,163
	gCr/ml	0,0401	0,0416	0,0440	0,0480	0,0482
Raportul Ni/Cr în ape mume		5,2	4,7	3,7	3,2	3,0
Concentraţia în HNO_3 a apei mume	mval HNO_3/ml	0,4	0,8	1,6	2,5	3,0
Randament de cristalizare	%	18	28	41	47	54

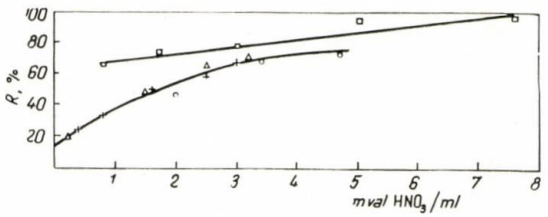


Fig. 1. Randamentul de cristalizare în funcţie de aciditatea apei mume
o — azotatul de nichel
□ — azotatul de crom
+ şi Δ — amestecul de azotat de nichel + azotat de crom.

şir de experienţe s-a studiat influenţa conţinutului de acid azotic al soluţiilor asupra randamentului de cristalizare. În tabelele 7, 8, şi 9 sînt cuprinse rezultatele acestor experienţe, care ne arată că azotatul de crom cristalizează mai uşor din soluţii azotice, decît azotatul de nichel (dacă concentraţia atomică în soluţia depusă la cristalizare este corect aleasă). Din acest motiv, în cazul cristalizării amestecului de azotat de nichel şi azotat de crom, cristalele mixte se îmbogăţesc în crom la concentraţii ridicate de acid azotic.

În figura 1, s-a reprezentat randamentul de cristalizare, în funcţie de aciditatea apei mume de cristalizare. Se observă că randamentul de cristalizare a amestecului format din azotatul de nichel plus azotatul de crom, practic, este identic cu randamentul de cristalizare al azotatului de nichel, fapt explicat prin cristalizarea preferenţială a azotatului de nichel.

S-a determinat experimental şi viteza de cristalizare din soluţii cu aciditate diferită. Rezultatele acestor experienţe au arătat că, după 20 de ore de şedere, cantitatea de cristale separate din soluţii acide nu mai creşte, iar după 6 ore de şedere, 90% din această cantitate este deja cristalizată. Din acest motiv, se poate considera că sînt necesare 15—20 de ore, pentru a asigura un randament de cristalizare corespunzător.

Concluzii

Experienţele efectuate au arătat că este posibilă recuperarea nichelului şi a cromului din catalizatorii de nichel-oxid de crom uzaţi şi otrăviţi şi utilizarea acestora, pentru a prepara o nouă şarjă de catalizator foarte activ. În condiţiile descrise în lucrare, se solubilizează practic, integral, atît nichelul, cît şi cromul. În cursul cristalizării, are loc însă o fracţionare, cristalele separate fiind îmbogăţite în nichel. Deoarece într-un proces tehnologic pilot sau industrial, apele mume de cristalizare se reutilizează, fie pentru obţinerea suspensiei de catalizator ce urmează să fie dizolvat într-o şarjă următoare, fie pentru diluarea soluţiei depuse la cristalizare (în cazul cristalizării în masă), recuperarea cromului are loc, de asemenea, cu randament corespunzător.

Bibliografie

1. Jacobson, C. E., "Encyclopedia of Chemical Reactions", Reinhold Publ. Corporation, New York, 1953, V, p. 1; II, p. 737.
2. Szentgyörgyi, P., „Obţinerea catalizatorului nichel-oxid de crom", Protocol depus la IFA-Cluj, 1967.

●•●•●

BREVET nr. 54.165

Dosar nr. 58.487
Data înregistrării: 12.12.1968
Data publicării: 30.04.1972

CIB: Go1n, 7/02
CL.: 42 1, 3/55
42 1, 4/55
CZU: 668.533.61

Metodă de analiză a furfurilidenacetonei tehnice

Autori:
ing. **Arthur Miess**
chim. **Lidia Dimofte Popescu**
farm. **Mircea Sterescu**

Titular:
Fabrica „Anticorosivul"
Bucureşti

Invenţia se referă la o metodă de analiză a furfurilidenacetonei tehnice, în scopul obţinerii unui produs de compoziţie constantă.

Furfurilidenacetona tehnică este un amestec complex format din furfurol, acetonă şi diferite impurităţi ale materiilor prime neintrate în reacţie, precum şi din următorii produşi de reacţie: furfurilidenacetonă, difurfurilidenacetonă, diacetonalcool, oxid de mezitil, apă, polimeri inferiori şi alţi produşi neidentificaţi.

Proporţiile substanţelor din amestec variază de la şarjă la şarjă, în funcţie de calitatea materiilor prime şi de condiţiile de fabricaţie. Din această cauză variază şi proprietăţile fizicomecanice ale mortarelor, chiturilor şi betoanelor preparate din furfurilidenacetonă tehnică. Apa, oxidul de mezitil şi diacetonalcoolul influenţează negativ asupra acestor proprietăţi.

Încercările de a analiza cantitativ acest amestec complex, prin spectrofotometrie de absorbţie în ultraviolet, prin încercări refractometrice sau cromatografice nu au dat rezultate.

Invenţia prezentată, analizează furfurilidenacetona tehnică prin cromatografie de repartiţie în faza gazoasă, la 190 . . . 300°C. Gazul purtător folosit este hidrogenul, iar drept fază staţionare se indică unsoarea de silicon pentru vid înalt pe suport de diatomit.

Aplicarea invenţiei aduce următoarele avantaje:

— permite fabricaţia furfurilidenacetonei tehnice de compoziţie constantă;

— analizele pot fi efectuate de către persoane cu calificare medie, în mai puţin de 30 minute.

R. Russu, D. Hilohi, G. Gheorghe

Studiul fazelor formate în sinteza unor zeoliți—site moleculare. III.

Importanța sitelor moleculare în procese de adsorbție și cataliză a creat necesitatea studierii amănunțite a caracteristicilor lor fizico-structurale în legătură directă cu fazele de sinteză [1, 2].

Dacă în perioada 1954—1961 noii zeoliți — site moleculare — brevetați [3—11] au fost caracterizați prin cîteva capacități de adsorbție și spectrul de difracție a razelor X, s-a constatat ulterior, că acest mod de identificare este destul de imperfect, întrucît pentru același adsorbent, de exemplu, sita moleculară de tip A, erau indicate spectre de difracție diferite. Astfel, într-un brevet cehoslovac [12], primele 6 linii erau:

I/Imax	h, k, l	d, Å
100	1. 0. 0	12,28
58	1. 1. 0	8,68
38	1. 1. 1	7,09
21	2. 1. 0	5,49
2	2. 1. 1	5,01
8	2. 2. 0	4,34

în timp ce în două publicații, relativ din același timp [13,14], sita moleculară de tip A era caracterizată astfel:

Intensitatea	h, k, l	d, Å
puternic	1. 1. 0	8,9
mediu	1. 1. 1	7,2
mediu	2. 1. 0	5,5
slab	2. 1. 1	5,1
mediu	2. 2. 1, 3. 0. 0	4,34

respectiv:

foarte slab	1. 1. 1	7,25
puternic	2. 0. 0	6,28
foarte slab	1. 1. 2	5,12
slab	2. 2. 2	4,44
foarte slab	3. 0. 0	4,18

Examinarea acestor trei spectre arată că ele diferă din toate punctele de vedere, astfel: poziția liniilor nu este aceeași, intensitatea liniilor, oarecum apropiate sau asemănătoare, nu este constantă, atribuirea indiciilor Miller (h, k, l), pentru aceeași linie, este diferită. Această situație ar putea genera confuzii sau ar duce la ideea că, de fapt, fiecare cercetător a obținut o variantă a sitei moleculare notate cu A.

Situația este și mai dificilă, în cazul caracterizării prin difracția razelor X a unui zeolit — sită moleculară mai puțin utilizat, obținut prin sinteză, care are și un analog natural, cum este, de exemplu, erionitul [15—17]. În acest caz, diferențele din spectrul de difracție duc la rezultate diferite în ceea ce privește dimensiunile celulei elementare, a porilor etc.

Avînd în vedere cele de mai sus, s-a considerat necesar să se efectueze un studiu privind caracterizarea fazelor cristaline, formate în sinteza zeolitului, cu caracteristici de sită moleculară, numit mordenit.

Din literatura de specialitate, referitoare la sinteza mordenitului [18], rezultă că acesta se formează din componenți ce conțin SiO_2 și Al_2O_3, în soluție alcalină, care are rolul de a facilita transportul ionilor de la masa amorfă la cea cristalină. Concentrația acestor ioni este determinată pentru speciile cristaline care se formează. Alt parametru, ce influențează sinteza, este temperatura. Se menționează că, în general [9], alături de mordenit, coexistă următoarele faze: cuarț, cristobalit, tridimit, albite, analcim, ferierit, dacă se lucrează la temperatură ridicată, sau silice, silicați de sodiu cristalini, sodalit, albit, analcim, filipsit, la temperatură mai coborîtă. Uneori, în amestecul de faze a fost identificat și faujazit, dar niciodată în prezența mordenitului.

Existența acestor faze, ca și trecerea lor dintr-una în alta în condițiile dinamice, face ca interpretarea rezultatelor sintezelor să fie extrem de dificilă [20], dacă nu chiar imposibilă [21], în lipsa unor etaloane.

Rezultatele experimentale au fost obținute cu ajutorul unui aparat de difracție de tip TUR—M-61 cu înregistare, utilizînd radiația K α a unei anticatode de cupru. Probele au fost introduse în aparat, după uscare la etuvă, sub forma unor discuri cu diametrul de 25 mm și grosimea de 1 mm, suportate pe aluminiu.

Efectuînd cîteva sinteze în condiții recomandate pentru formarea mordenitului pur, s-au obținut spectrele de mai jos (tabela 1), unde d, — distanța în angstromi între planele reticulare, Å; I — intensitatea relativă, %.

Se constată că nu toate probele au același spectru, intensitățile liniilor sînt diferite, unele linii lipsesc din spectrul unor probe etc. De aceea, pentru depistarea unui mordenit pur, s-au luat în considerație și alte metode de analiză, ca: examenul microscopic (optic și electronic — direct și cu replici), determinarea capacității de adsorbție a unor substanțe cu dimensiuni moleculare cunoscute etc.

Conjugînd rezultatele diferitelor analize, s-a constatat că, în probele A, B, C și D, coexistă, alături de mordenit, și alte faze cristaline, între care se menționează: analcim, albit, filipsit, bioxid de siliciu etc. și cantități mici de substanțe amorfe, între care cele mai importante sînt silicatul de sodiu și silicea.

Tabela 1

SPECTRELE DE DIFRACȚIE A RAZELOR X ÎN CÎTEVA PROBE DE MORDENIT

Proba							
A		B		C		D	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
13,384	25	13,383	25	13,225	25	13,718	20
8,984	70	9,021	60	10,043	10	9,021	100
6,546	65	7,827	10	8,912	55	6,546	30
—		6,527	40	6,469	40	6,031	5
6,37	35	6,341	30	6,323	35	—	
—		5,766	15	5,736	15	5,766	25
—		—		5,536	5	—	
4,490	35	4,490	25	4,482	30	4,504	30
—		—		—		4,247	10
—		—		—		4,148	10
—		—		—		4,020	45
3,960	70	3,970	60	3,966	70	3,981	50
3,800	15	3,751	15	3,736	20	3,826	15
3,451	100	3,462	100	3,451	100	3,465	45
3,369	60	3,379	60	3,364	70	3,211	65
3,203	70	3,196	60	3,184	60	—	
2,874	25	2,883	30	2,874	30	2,887	20

Tabela 2

SPECTRELE DE DIFRACȚIE A RAZELOR X ÎN CÎTEVA PROBE DE MORDENIT IMPURIFICATE CU ANALCIM

E		F		G		H		I	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
13,306	10	13,306	10	13,466	25	13,384	30	—	—
8,948	15	8,984	25	9,100	60	8,950	55	—	
6,369	10	6,527	25	6,546	45	6,508	35	—	
6,323	10	6,364	15	6,413	30	6,323	35	—	
5,536	75	5,550	60	5,580	60	5,536	15	5,536	50
4,482	10	4,499	15	4,517	30	4,499	35	—	
3,960	30	3,974	30	4,002	60	3,966	65	—	
3,451	20	3,450	50	3,440	100	3,467	100	—	
3,399	100	3,399	100	3,395	100	3,370	70	3,389	100
3,184	20	3,193	35	3,216	70	3,193	70	—	
2,920	40	2,892	40	2,902	40	2,883	30	2,892	40
2,665	10	2,665	10	2,681	10	2,670	5	2,660	10
1,880	5	1,887	5	1,880	—	1,878	—	1,887	10
*Mo, %	32		59		73		94		—
An, %	68		41		27		6		>99

* Mo — mordenit
An — analcim

În această situație, s-a considerat necesar să se prepare probe din anumite specii cristaline (de exemplu, filipsit și analcim), în scopul determinării concentrației lor în mordeniții analizați. În acest fel, s-a putut determina gradul de impurificare a unor probe ce conțineau analcim, prin compararea spectrului acestora, cu cel al speciei pure. În tabela 2, se prezintă spectrele de difracție ale acestor probe.

Concentrația analcimului în probele E-I a fost verificată și prin metodele de analiză sus-menționate, găsindu-se o concordanță între rezultatele diferitelor determinări (forma și dimensiunile cristalelor de analcim și de mordenit sînt foarte diferite, capacitățile de adsorbție, respectiv suprafața specifică și dimensiunile porilor, de asemenea, diferite).

În tabela 2, concentrația mordenitului a fost dată prin diferență, comparînd suprafețele maximelor, caracteristice analcimului, cu acelea ale analcimului pur, întrucît în aceste probe nu au fost decelate alte specii cristaline.

După ce a fost realizată această etapă s-a trecut la determinarea compoziției unor probe de mordenit impurificate cu filipsit, etalonul de filipsit fiind preparat prin alte metode, total diferite de cele ale sintezei mordenitului. În tabela 3, se prezintă spectrele de difracție ale probelor respective.

În acest caz, corelarea rezultatelor obținute prin analiza cu raze X cu caracteristicile fizice ale probelor a fost mai dificilă, întrucît filipsitul are 3 forme cristaline, cu spectru diferit (3 sisteme de cristalizare

Tabela 3

SPECTRELE DE DIFRACȚIE A RAZELOR X ÎN CÎTEVA PROBE DE MORDENIT IMPURIFICATE CU FILIPSIT

I		K		L	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
13,225	25	13,384	—	—	
10,043	5	—		—	
8,912	45	—		—	
7,070	15	6,934	60	7,070	50
6,469	40	—		—	
6,323	30	—		—	
4,950	10	4,926	30	4,950	30
4,482	25	—		—	
4,060	10	4,038	30	4,060	35
3,966	70	—		—	
3,736	20	—		—	
3,451	100	—		—	
3,364	60	—		—	
3,184	55	3,141	100	3,150	100
3,150	25	—		—	
2,874	30	—		—	
—		2,658	35	2,660	35
—		2,650	35	—	
Mo 85%		Mo 20%		Mo	—
Fi* 15		Fi 80%		Fi	>99%

* Fi — filipsit

diferite: cubic, ortorombic și tetragonal). Pentru lămurirea acestui aspect, au fost sintetizate probe de filipsit, din compoziții de sinteză apropiate de cele necesare obținerii mordenitului. S-a constatat că toate aceste probe au cristalizat în sistemul cubic. În acest fel, identificarea speciilor cristaline s-a simplificat.

În fine, după această etapă, s-a trecut la identificarea complexă a mordeniților impurificați și cu alte specii cristaline (albit, silicat de sodiu cristalin), pentru care nu s-au mai preparat etaloane. Pentru aceste identificări, s-a preparat un mordenit pur, considerat ca atare după: examinarea a 50 cîmpuri la microscopul electronic ce conțineau circa 450—500 cristale: determinarea izotermelor de adsorbție a unor substanțe cu dimensiuni moleculare bine definite [22] și determinarea distribuției dimensiunii porilor.

În tabela 4, se prezintă spectrele de adsorbție ale unor mordeniți, impurificați cu mai multe specii cristaline.

După cum rezultă din tabela 4, concentrația impurităților, pentru care s-a făcut identificarea prin comparare cu etaloane, a fost foarte mică și, în acest caz, pentru referință, s-au utilizat datele ASTM.

O ultimă serie de determinări a fost efectuată în scopul stabilirii conținutului de amorf (substanțe nereacționate) din unele probe de mordenit preparate. Aceasta s-a efectuat prin diferența față de suma speciilor cristaline identificate, în cazul unor amestecuri,

Tabela 4

SPECTRELE DE DIFRACȚIE A RAZELOR X ÎN CÎTEVA PROBE DE MORDENIT IMPURIFICAT CU MAI MULTE SPECII CRISTALINE

M		N		O		P		R	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
13,306	25	13,312	30	13,306	35	13,309	35	13,068	30
10,081	10	10,088	10	10,020	5	10,080	15	9,999	—
8,981	45	8,948	75	8,931	40	8,984	80	8,876	60
7,547	1	—		7,070	1	—		—	
6,527	30	6,508	50	6,540	40	6,527	70	—	
6,340	20	6,364	40	6,370	25	6,341	30	6,380	40
5,983	10	6,000	10	—		5,998	15	6,305	35
5,715	10	5,736	20	5,736	5	5,721	20	5,721	20
5,536	60	5,536	55	5,535	5	5,536	35	—	
5,370	10	—		—		—		—	
—		4,790	—	—		4,790	5	—	
4,490	20	4,499	40	4,490	25	4,490	40	4,472	35
4,228	20	4,203	10	—		4,119	5	—	
3,966	40	3,978	75	3,970	60	3,974	75	3,960	65
3,812	10	3,819	10	—		3,806	20	—	
3,724	10	3,736	15	3,736	15	3,730	15	3,721	15
3,611	5	3,616	10			—		—	
3,451	55	3,457	100	3,450	100	3,457	100	3,451	100
3,405	90	—		—		—		—	
3,399	100	3,389	100	3,368	60	3,374	85	3,364	60
—		3,340	65	—		—		—	
3,190	50	3,198	100	3,172	50	3,200	80	3,184	60
2,902	40	2,883	35	2,874	25	3,044	5	2,860	30
2,681	10	2,673	10	—		2,883	40	2,500	15
2,493	10	—		2,508	5	—		2,030	—
2,447	10	—		—		—		—	
Mo	50%	Mo	92%	Mo	93%	Mo	98%	Mo	99%
An	20%	An	7%	An		An	2%		
SiO_2	urme	SiO_2	urme	SiO_2	urme	Ab	—		
Ab*		Ab		Fi					

* Ab — albit

sau prin raportare la proba de mordenit pur, preparată anterior. În tabela 5, se prezintă rezultatele experimentale.

Tabela 5

SPECTRELE DE DIFRACȚIE A RAZELOR X ÎN CÎTEVA PROBE DE MORDENIT IMPURIFICATE CU SUBSTANȚE AMORFE

S		T	
d, Å	I	d, Å	I
13,366	10	13,225	10
9,954	5	9,955	10
8,984	50	8,949	50
6,489	30	6,469	30
6,323	10	6,015	10
5,983	—	—	
5,781	15	—	
5,536	15	5,532	15
5,000	25	4,788	—
4,016	40	4,470	25
—	—	4,010	—
3,950	50	3,940	50
3,785	15	3,724	15
3,724	20	—	
3,446	65	3,440	60
3,360	35	3,354	20
3,190	40	2,193	40
2,883	15	2,865	15
2,480	10	2,487	5

În fine, în figurile 1, 2 și 3, se prezintă o porțiune din spectrele de difracție a 3 probe, porțiune cuprinsă între unghiurile 11 și 15°, în care apar linii caracteristice mai multor specii cristaline.

Examinarea în ansamblu a rezultatelor experimentale, prezentate în tabelele 1—5, permite punerea în evidență a unor particularități și modificări ale spectrelor probelor de mordenit analizate.

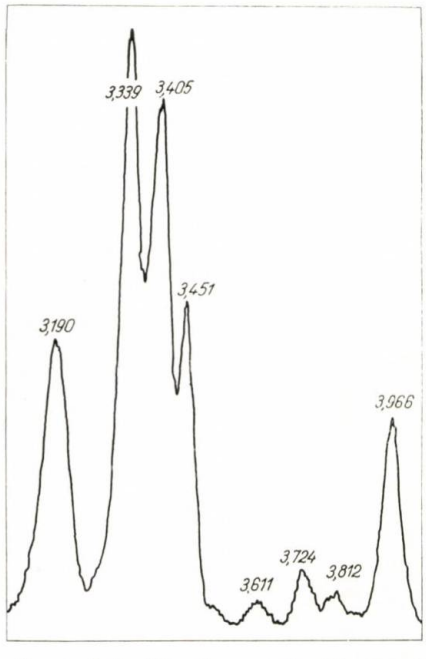


Fig. 1. Spectrul de difracție a razelor X al unei probe de mordenit impurificat cu analcim, albit, SiO_2.

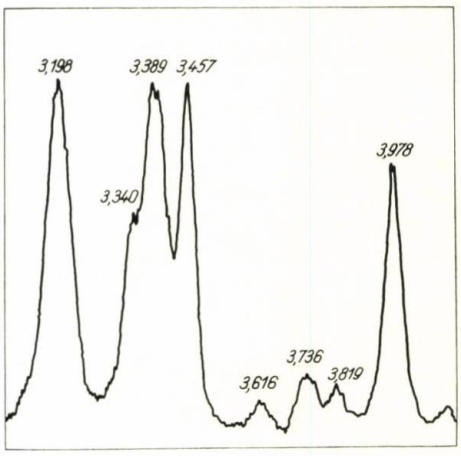


Fig. 2. Spectrul unei probe de mordenit, impurificat cu cantități mici de analcim, albit, SiO_2.

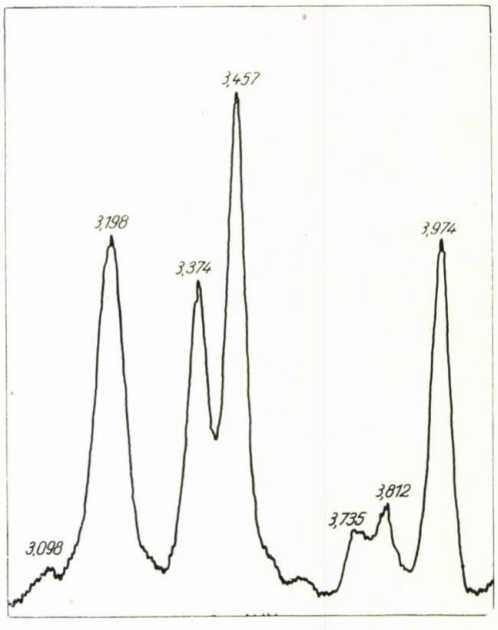


Fig. 3. Spectrul unei probe de mordenit impurificat cu urme de analcim, albit, SiO_2.

În primul rînd, se constată că identificarea unor specii cristaline în amestec, după datele de difracție ASTM, este extrem de dificilă sau chiar riscantă. Astfel, din rezultatele prezentate în tabela 1, se observă că unele spectre sînt mai bogate în linii, altele mai sărace; intensitatea maximă este atribuită unor linii diferite, de asemenea, și intensitățile relative sînt diferite. Aceste observații pot duce la două concluzii: fie că în amestec concentrația mordenitului este mică, fie că puterea de difracție a diferitelor specii cristaline nu este identică.

Rezultatele experimentale, obținute prin metodele de analiză fizico-structurale enunțate, au permis efectuarea unor progrese remarcabile în caracterizarea fazelor cristaline coexistente. Astfel, după prepararea etalonului de analcim, s-a putut foarte ușor decela, în spectrele de difracție efectuate, prezența unor linii aparținînd acestuia (tabela 2), ca și determi-

narea cantitativă a acestuia în amestec, stabilindu-se gradul de impurificare al diferitelor probe, mergînd de la un conţinut de analcim de 6% pînă la 99%.

Revenind la aspectul enunţat, privind puterea de difracţie, se pare, într-adevăr, că analcimul se manifestă mai puternic decît mordenitul.

Identificarea altei impurităţi filipsitul cu etalon, a fost mai simplă, întrucît acesta apare mai rar în mordenit şi, în general, ca singură impuritate, (tabela 3) liniile caracteristice din spectru fiind mai puternice şi avînd poziţii diferenţiate.

Identificarea celorlalte impurităţi s-a făcut prin compararea valorilor indicate în fişele ASTM, pentru specii cristaline menţionate în literatură în coexistenţă cu mordenitul şi a rezultatelor examenului microscopic (tabela 4). S-au decelat astfel bioxid de siliciu cristalin şi albit, ambele în cantităţi foarte mici.

În fine, concentraţia de substanţe amorfe a fost determinată prin compararea înălţimii şi a suprafeţei unor maxime caracteristice, cu valorile corespunzătoare ale etaloanelor (tabela 5).

În figurile 1—3, se ilustrează modul în care se modifică spectrul de difracţie a razelor X, în funcţie de concentraţia unor impurităţi. Astfel, în toate cele 3 figuri, apare linia la d = 3,96—3,97 Å, caracteristică mordenitului. Intensitatea acesteia creşte cu creşterea concentraţiei de mordenit. În imediata apropiere a acestei linii, mai apare o linie caracteristică mordenitului, de intensitate foarte slabă, la d = 3,812—3,819 Å. Şi intensitatea acesteia creşte proporţional cu a precedentei (figurile 1—3). O dată cu creşterea unghiului, în spectru apare o linie de intensitate redusă, la d = 3,724—3,736 Å, caracteristică albitului. Intensitatea acestei linii puternice în spectrul albitului pur arată că această specie se găseşte în cantitate mică în probe, concentraţia ei fiind aproximativ egală în cele 3 probe. În vecinătatea acestei linii, apare o altă linie, la d = 3.611—3.616 Å, ca rezultat al suprapunerii unei linii slabe a mordenitului (concentraţie mare) peste o linie intensă a albitului (concentraţie mică). Linia următoare, situată la d = 3,451—3,457 Å, este caracteristică mordenitului, fiind cea mai intensă din spectrul acestuia.

Linia situată la d = 3,405—3,374 Å constituie o suprapunere a unei linii intense a analcimului (cînd acesta este prezent, fig. 1 şi 2) peste o linie intensă a mordenitului. În figura 2, această suprapunere este decelată de aparat şi în spectru apare un maxim despicat. Uneori, peste această linie se suprapune şi o linie apropiată a cuarţului (d = 3,340 Å), ducînd la formarea unui „umăr", sau chiar la apariţia unui maxim distinct.

În fine, această porţiune de spectru mai conţine 1—2 linii de intensităţi diferite, caracteristice mordenitului, ale căror intensităţi relative cresc o dată cu a liniei, de la d = 3,974 Å.

Materialul experimental prezentat a pus în evidenţă etapele care au condus la obţinerea spectrului de difracţie a razelor X a mordenitului pur, dificultăţile întîmpinate în acest sens şi modul lor de rezolvare.

Bibliografie

1. Russu, R., Anghelache, Gh... „Simpozionul de site moleculare" Buc. 1967.
2. Russu, R., Filotti, Tr., „Petrol şi Gaze" **19**, supl. 1967, p. 84.
3. * * * Brevet S.U.A. 3010789, 1961.
4. * * * Brevet S.U.A. 3012853, 1961.
5. * * * Brevet S.U.A. 2991151, 1961.
6. * * * Brevet Belgia 621841, 1963.
7. * * * Brevet Franţa 1151287, 1958.
8. * * * Brevet Franţa 1231239, 1958.
9. * * * Brevet Franţa 1201827, 1958.
10. * * * Bravet Franţa 1211594, 1958.
11. * * * Brevet Franţa 1223775, 1958.
12. Hybl, C., Madar, J., Matos, M., Brevet Cehoslovacia 108230 1963.
13. Ralek, M., Brubuer, O., Jirn, P., „Coll. Czeh. Chem. Com. **27**, nr. 1, 1962, p. 142.
14. Jdanov, S. P., Buntar, N. N., „Dok. Ak. Nauk. S.S.S.R. **147**, nr. 5, 1962, p. 118.
15. Breck, D. W., Acara, N. A., Brevet Franţa 1223775, 1958.
16. Dubinin, M. M., Nicolina, V. I., Izv. Ak. Nauk. S.S.S.R. nr. 6, 1964, p. 116.
17. Mays, R. L., Rhodes, H. B., Leovil, F. V., Brevet Franţa; 1264156, 1958.
18. Barrer, R. M., Preprint. Conf. Molec. Sieves. London 1968.
19. Sand, L. B., Preprint. Conf. Molec. Sieves. London 1968.
20. Barrer, R. M., White, E. A., „J. Chem. Soc. **4**, 1952, p. 1 561.
21. Domine, D., Qvobex, J. Preprint. Conf. Molec. Sieves. London, 1968.
22. Russu, R., Ghejan, I. Lucrările Conf. Naţ. de Ch. Analitice, Braşov, IV, 1971, p. 431.

BREVET NR. 54.169

Dosar nr. 58 925
Data înregistrării: 29.01.1969
Data publicării: 29.04.1972

CIB: CO 1b, 17/54
CO 1b, 17/08
Cl: 12 i, 17/54
12 i, 17/08
CZU: 661.21

Procedeu de obţinere concomitentă a sulfului şi a bioxidului de sulf din minereuri nemetalifere

Autori: ing. **Florin Olaru**
ing. **Maria Petrescu**
ing. **Nicolae Popovici**
dr. ing. **Teodor Segărceanu**
ing. **Angela Triandaf**
ing. **Constanţa Petcu**
ing. **Constantin Moşoiu**
ing. **Victor Mavromati**

Titular: Institutul de proiectări pentru industria chimică anorganică şi a îngrăşămintelor, Bucureşti

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere concomitentă a sulfului şi a bioxidului de sulf din minereuri nemetalifere cu gangă silicioasă care prezintă o concrescenţă fină, prin arderea unei părţi din sulf însoţită de distilarea restului de sulf.

Pentru obţinerea unor gaze cu conţinut de 18 . . . 20% SO_2 şi a unui randament superior de extragere a sulfului, minereul uscat pînă la un conţinut de circa 1% umiditate şi adus la granulaţia de 0,1 . . . 2 mm, se prăjeşte într-un cuptor cu strat fluidizat, la temperatura de 450 . . . 500°C. În cuptor se insuflă aer ca agent de oxidare şi fluidizare, cu un debit corespunzător unei cantităţi de 50 . . . 55% din necesarul stoichiometric pentru arderea sulfului prezent la SO_2, debitul de alimentare a minereului fiiind de 1,1 . . . 1,3 t/oră pentru fiecare m^2 grătar.

Aplicarea procedeului, conform invenţiei, prezintă avantajul de a asigura un randament de extragere a sulfului, se pot utiliza pentru fabricarea acidului sulfuric.

S. Sternberg şi V. Petrescu

O metodă de determinare a numărului de transport în electroliţi topiţi

Determinarea numărului de transport în electroliţi topiţi prezintă dificultăţi faţă de determinarea acestuia în soluţii apoase prin apariţia unei diferenţe de presiune hidrostatică între cele două compartimente (anodic şi catodic) [1]. Mişcarea topiturii, prin transferul de la un compartiment la altul, produce o diferenţă de presiune hidrostatică. Apariţia acestei diferenţe de presiune hidrostatică, care tinde să anuleze mişcarea electrolitului în topitură, este consecinţa lipsei unui solvent în sistemul de sare topită pură. De aceea, în orice metodă de măsurare a numerelor de transport în săruri topite pure apare această nouă dificultate, şi anume trebuie să se împiedice, sau cel puţin să se ia în consideraie, procesul hidrodinamic care apare. O metodă pentru înlăturarea curgerii gravitaţionale este folosirea unei membrane poroase pentru separarea celor două compartimente.

Partea experimentală

S-au făcut determinări pentru sărurile pure KCl şi $PbCl_2$.

S-a procedat la o electroliză. Curentul necesar a fost dat de o baterie de acumulatori de 75 V. S-au utilizat electrozi de grafit spectral. Cantitatea de electricitate folosită la electroliză a fost măsurată cu ajutorul unui coulombmetru de cupru.

Temperatura cu care s-a lucrat este apropiată de punctul de topire a sării (pentru $PbCl_2$—520°C, pentru KCl—820°C).

În metoda pe care ne-am propus-o, s-a înlăturat dificultatea confecţionării unei membrane speciale prin folosirea unui creuzet de sinter corund, drept unul din compartimente. Peretele poros al creuzetului, deci, joacă rol de membrană despărţitoare. Porozitatea creuzetului fiind mică, curgerea posibilă este şi ea mică. Verificarea şi corectarea nivelului se face după cum urmează (fig. 1).

Cu ajutorul comutatorului *1*, se face legătura celor doi electrozi de grafit la transformator, întrerupîndu-se, totodată, electroliza. Se coboară ansamblul celor două fire de platină *2*, pînă cînd se aprind cele două becuri *3*. Dacă becurile se aprind simultan, rezultă că sarea se află la acelaşi nivel în ambele compartimente. În situaţia în care nivelul în cele două compartimente este diferit, se deplasează creuzetul interior (compartimentul anodic) cu ajutorul sistemului de reglare grosier şi fin *4*, pînă în momentul aprinderii simultane a becurilor.

Creuzetele poroase, cu care s-a lucrat (sinter corund), sînt de provenienţă română—ICM şi engleză Morgan, Anglia. Pentru a micşora efectul de vaporizare a sării din creuzet, acesta a fost acoperit cu un capac metalic prevăzut cu cîteva spire de răcire. Pentru a se ţine cont totuşi de pierderile de substanţă prin vaporizare, s-au efectuat cîteva determinări separate ale vitezei de vaporizare, la aceeaşi temperatură cu cea la care s-a realizat electroliza, dar fără electroliză, apoi în rezultate s-a ţinut cont de cantitatea vaporizată.

Rezultate

Metoda are la bază determinarea variaţiei de cantitate de sare dintr-unul din compartimente, şi anume, se cîntăreşte sarea din creuzet, adică din compartimentul anodic, înainte şi după electroliză. Calculul numărului de transport se face cu ajutorul relaţiei:

$$t_+ = \frac{\frac{g}{M}}{\frac{Q}{F}}, \qquad (1)$$

unde:

t_+ este numărul de transport al ionului pozitiv;

g — pierderea totală de greutate din compartimentul anodic ($g = g'-g''$; g'-pierderea de greutate din compartimentul anodic, fără a se ţine seama de cantitatea vaporizată, g''-cantitatea de substanţă vaporizată în timpul electrolizei);

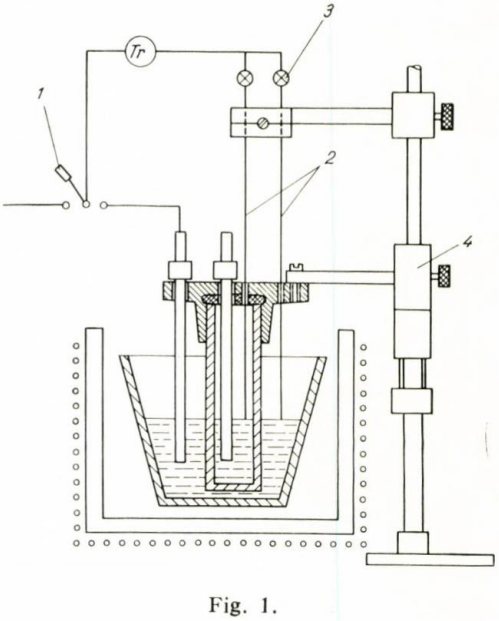


Fig. 1.

Tabela 1

NUMĂRUL DE TRANSPORT AL IONULUI DE PLUMB $t_{Pb}2+$ (în $PbCl_2$)

Felul creuzet	$t(h)$	$Q(C)$	$g'(g)$	$g''(g)$	$g(g)$	$t_{Pb}2+$
ICM	2	3618	1,5918	0,286	1,3058	0,251
ICM	2	3145	1,6872	0,286	1,4012	0,31
ICM	2	3666	1,6894	0,286	1,4034	0,266
MA	3,5	1752	0,9285	0,2957	0,6328	0,25
MA	5	1953	1,1968	0,4225	0,7743	0,275

Tabela 2

NUMĂRUL DE TRANSPORT AL IONULUI DE POTASIU t_k+ (în KCl)

Felul creuzet	$t(h)$	$Q(C)$	$g'(g)$	$g''(g)$	$g(g)$	t_K+
ICM	2	1057	0,596	0,1	0,496	0,60
MA	1	1469	0,7734	0,05	0,7234	0,63

M — echivalentul gram al sării;
Q — cantitatea totală de electricitate trecută în timpul electrolizei;
F — numărul lui Faraday.

Rezultatele obținute (tabelele 1 și 2) sînt comparabile cu cele din literatură (tabelele 3 și 4).

Tabela 3

COMPARAȚIA DINTRE VALOAREA OBȚINUTĂ PENTRU t_k+ ȘI VALORILE DIN LITERATURĂ

Autori	t_K+ (în KCl)
Duke și Cook [2]	0,77±0,08; 0,48; 0,58
Duke și Bowman[3]	0,48; 0,58
Sternberg și Petrescu	0,63; 0,67

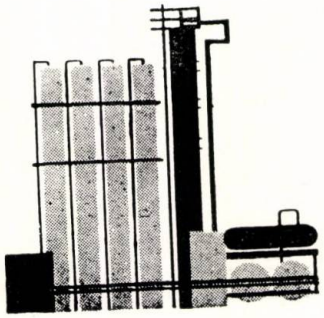
Tabela 4

COMPARAȚIA DINTRE VALOAREA OBȚINUTĂ PENTRU $t_{Pb}2+$ (în $PbCl_2$) ȘI VALORILE DIN LITERATURĂ

Autori	$t_{Pb}2+$(în $PbCl_2$)
Duke și Cook [2]	0,24; 0,26
Sternberg și Petrescu	0,25; 0,275; 0,251
	0,31; 0,266

Bibliografie

1. Petrescu, V., St. cerc. chim., **20**, nr. 2, 1972, p. 241.
2. Duke, F. R. și Cook, J. P. J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 1 593.
3. Duke, F. R. și Bowman, A. L. J., Electrochem. Soc., **106**, 1959, p. 626.
4. Duke, F. R. și Cook, J. P., Iowa Stat Call. J. Sci., **33**, 1958, p. 81



O. Floarea, Gheorghița I. Jinescu și D. Bădica

Intensificarea operațiilor de transfer prin utilizarea vibrațiilor. Sisteme solid-fluid și fluid-fluid

Intensificarea operațiilor de transfer prin utilizarea unor tehnici noi de lucru sau prin lărgirea domeniilor de aplicație a unor tehnici deja cunoscute, cu rezultate practice exprimate în compactizarea instalațiilor, mărirea productivității utilajelor existente sau îmbunătățirea calității produselor, constituie subiectul unor intense cercetări teoretice și practice.

Un interes deosebit prezintă utilizarea oscilațiilor — vibrații, pulsații, ultrasunete — care conduc la rezultate deosebite atît în sistemele disperse solide [1], cît și în sistemele fluid — fluid sau solid — fluid [2].

În această lucrare, se prezintă unele aspecte privind transferul de masă și căldură între fluide în circulație normală (neoscilate în exteriorul sistemului) și suprafețe solide vibrate, cu care sînt în contact sau în prezența cărora are loc operația de transfer. Acțiunea pozitivă a vibrațiilor este introdusă în sistem prin:

— curgerea filmelor de lichid pe suprafețe (tuburi, pereți, fire) vibrate [3];

— vibrarea unor corpuri de diferite forme (sfere, cilindri, discuri etc.) într-un mediu fluid [4—6];

— vibrarea umpluturii [7, 8] sau talerelor coloanei [9] în care are loc operația de transfer de masă;

— vibrarea suportului sistemului [10, 11] sau a întregului aparat [12, 13];

— agitatoare vibrate [14].

Crearea și întreținerea vibrațiilor se face mecanic sau electric. Vibrațiile pot fi orientate paralel cu axa aparatului sau perpendicular pe aceasta.

Mecanismul de transport al unei proprietăți P (masă sau căldură), în interiorul unei faze fluide sau între fazele unui sistem, poate fi molecular, descris de ecuația:

$$\psi = - DA \frac{dP}{dn} \qquad (1)$$

sau turbulent, descris de ecuația:

$$\psi_t = - D_t A \frac{dP}{dn} \qquad (2)$$

în care: ψ reprezintă debitul de proprietate P transportată, A — aria de transfer, D — difuzivitatea moleculară a mediului, D_t — difuzivitatea de turbulență a mediului, dP/dn — gradientul proprietății P în direcția n, în care se realizează transportul. Deoarece turbulența se suprapune transportului molecular, relația care descrie fenomenul de transport global, prin mecanism molecular și turbulent, este:

$$\psi_{total} = - (D + D_t) A \frac{dP}{dn} \qquad (3)$$

Transportul turbulent, realizat prin deplasarea aglomeratelor de molecule, porțiuni macroscopice de fluid, vîrtejuri locale, generate de instabilități locale ale curgerii cu gradienți mari ai vitezelor, conduc la intensități și viteze mari de transport a proprietății P, mărește productivitatea utilajelor în care se realizează operația de transport. Generarea turbulenței, într-un sistem solid-fluid sau fluid-fluid, se poate realiza, fie prin contactul între un fluid în curgere și o suprafață solidă, partener sau nu în operația de transport (turbulență de suprafață), fie la contactul între două straturi de fluid, care se deplasează cu viteze diferite (turbulență liberă) prin agitare, pulsare, curgerea unui jet într-o masă stagnată de fluid etc. La curgerea unui fluid, paralel cu o suprafață solidă, se formează o zonă în care viteza fluidului variază între zero, la perete, și viteza curentului nederanjat de suprafața solidă, zonă numită „strat-limită" (fig. 1[15]). Comportarea hidrodinamică a stratului-limită este importantă în operațiile de transport de masă și de căldură. În cazul curgerii libere sau forțate (caracterizată prin valori mici ale numărului Re), în stratul-limită curgerea este laminară, în timp ce, în cazul curgerii turbulente (caracterizată prin valori mari ale numărului Re), stratul-limită este format dintr-un substrat laminar sau vîscos, o regiune tampon și un substrat turbulent (fig. 1). Cu mărirea turbulenței, substratul laminar se micșorează (1/100, 1/1000 din grosimea stratului-limită), însă el nu devine niciodată egal cu zero. Întregul

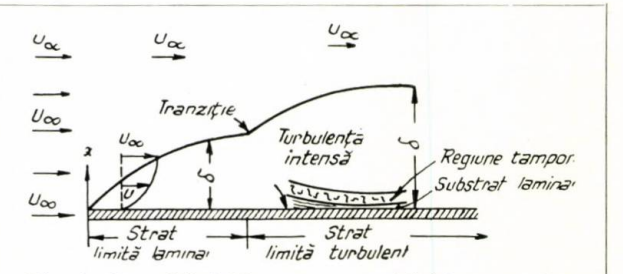


Fig. 1. Stratul limită la curgerea unui fluid pe suprafața unei plăci solide (u_∞ — viteza fluidului nederanjat de suprafața solidă; δ — grosimea stratului).

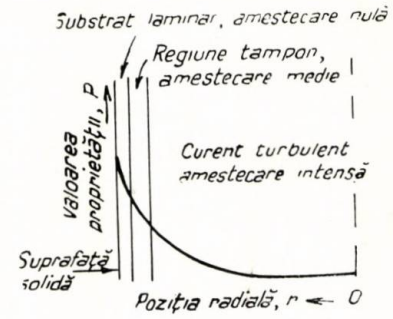


Fig. 2. Variația concentrației proprietății P transportată, cu poziția radială în interiorul unui fluid.

strat-limită laminar sau substratul laminar, prezent în cazul curgerii turbulente, indiferent de intensitatea turbulenței, opune o rezistență determinantă în operațiile de transport, deoarece, în aceste zone, mecanismul de transport este molecular, dependent de gradientul proprietății transportate și de difuzivitatea moleculară a mediului (fig. 2 [15]). Prin micșorarea grosimii stratului-limită și a substratului laminar, precum și prin crearea unor germeni de turbulență de suprafață, se va micșora rezistența opusă operației de transport, deci se va mări debitul de proprietate transportată.

Rezultă, din cele prezentate mai sus, importanța deosebită a condițiilor hidrodinamice în intensificarea operațiilor de transport.

Utilizarea vibrațiilor, în operațiile de transfer de masă sau căldură în sisteme fluid-fluid sau solid-fluid, se caracterizează, în special, prin crearea unor condiții hidrodinamice favorabile desfășurării procesului și anume, prin mărirea turbulenței. Pot apărea și efecte secundare pozitive, de exemplu, mărirea suprafeței de contact și a vitezei de reînnoire a suprafeței, în funcție de sistemul utilizat.

1. Utilizarea vibrațiilor în transferul termic

Printre primele studii, referitoare la efectul vibrațiilor asupra transferului termic, sînt lucrările lui L e m l i c h [3], în care sînt indicate creșteri ale coeficientului termic cu aproximativ 400%, în cazul convecției libere de la fire metalice încălzite electric și vibrate în domeniul frecvențelor $\nu\xi$[39—122Hz] și de 80%, în cazul convecției forțate (Re = 2000). Influența vibrațiilor, mare, în cazul convecției libere, sensibilă, în cazul convecției forțate și neglijabilă, în cazul convecției puternic turbulente, este în concordanță cu comportarea stratului-limită, descrisă anterior.

Aceste rezultate deosebite au determinat cercetări și la scară industrială. K a l a ș n i k o v și C e r n i k i n [12], vibrînd schimbătoare de căldură, utilizate la încălzirea produselor petroliere de viscozitate mare, au obținut creșteri ale coeficientului total de transmitere a căldurii de pînă la 24 ori, în funcție de frecvența vibrațiilor.

În cazul transmiterii căldurii, însoțită de schimbare de fază (fierbere), G i b b o n s și H o u g h t o n [13] au obținut, pentru coeficientul parțial de transfer, o variație, prezentînd maxime și minime alternative, în funcție de frecvența mișcării vibratorii. Intensificările maxime obținute au fost de 100%, în domeniul frecvențelor sonice $\nu\xi$[40—70Hz] și de 72%, în domeniul ultrasunetelor $\nu\xi$[400—1000Hz]. În lucrările lui M. V. Mitrovic și colaboratorii [16], care au studiat transferul termic de la o suprafață la un lichid în fierbere, în condițiile convecției naturale și în prezența vibrațiilor transmise lichidului de o placă perpendiculară pe suprafața de transfer, se indică intensificarea transferului termic, funcție de amplitudinea și frecvența vibrațiilor. S-au obținut creșteri maxime de 450%, în raport cu același sistem în condiții nevibrate, domeniul de variație al caracteristicilor de vibrare fiind $a\xi$[0—3 mm] și $\nu\xi$[20—50Hz] la fluxuri termice de $1 \cdot 10^4$—$8 \cdot 10^4$ W/m^2; la fluxuri termice mai mari, efectul vibrațiilor asupra transportului termic se micșorează.

În general, efectul vibrațiilor asupra operației de transfer termic (sau de masă) este exprimat prin intermediul criteriului Re. Se întîlnesc diverse moduri de exprimare a numărului Re, în funcție de considerentele care se fac asupra stratului-limită. Astfel, L e m l i c h [3] dezvoltă teoria filmului tensionat, în cazul transferului termic de la un fir vibrat; filmul nu însoțește firul pe traseul parcurs într-o perioadă a mișcării (fig. 3a), ci se formează un film continuu, „tensionat", cu o suprafață mai mare, cuprinzînd cele două poziții extreme ale firului (fig. 3b și c). Numărul Re este exprimat de relația:

$$Re = \frac{(d + a)\,\bar{u}\,\rho}{\eta} \qquad (4)$$

în care dimensiunea geometrică determinantă este dimensiunea suprafeței hașurate din figurile 3b și c. Această teorie este argumentată de buna concordanță

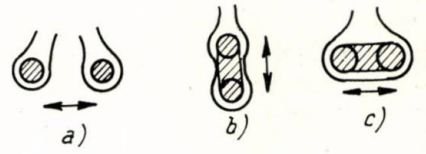


Fig. 3. Schema stratului-limită în convecția naturală: a — firul vibrat este însoțit de stratul-limită; b — linia de curent în jurul firului vibrat în plan vertical (strat limită extins); c — linia de curent în jurul firului vibrat în plan orizontal (strat-limită extins).

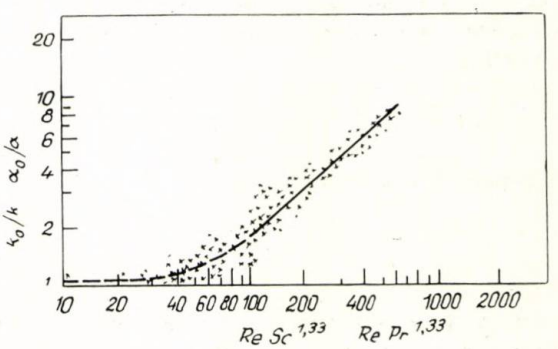


Fig. 4. Date experimentale și teoretice pentru transferul de căldură și de masă:
● — transfer de masă; × — transfer de căldură; □ — curba valorilor teoretice;

a datelor experimentale obținute în cazul transferului de masă și căldură de la un fir vibrat, cu valorile calculate cu expresia (4) pentru *Re* (fig. 4 [3]).

În cazul transferului termic, sau de masă, de la un cilindru vibrat în fluide incompresibile în convecție forțată, Jameson [17] stabilește relațiile:

$$Nu = 0{,}746\ Re^{0,5}\ Pr^{0,33}\ (a/r)^{1/6} \tag{5}$$

$$Sh = 0{,}746\ Re^{0,5}\ Sc^{0,33}\ (a/r)^{1/6} \tag{6}$$

în care:

$$Re = \frac{\omega\ a\ d}{\nu_f} \tag{7}$$

La utilizarea vibrațiilor cu frecvențe sonice [18], în fluide în convecție naturală, se consideră că regimul de curgere este determinat de parametrii vibrării:

$$Re = \frac{a^2\ \omega}{\nu_f} \tag{8}$$

deoarece peste curentul de fluid se suprapune un curent suplimentar, numit curent acustic, care determină intensificarea operației de transfer.

Cercetări mai recente au urmărit efectul combinării a două tehnici de lucru, de exemplu, vibrare și mișcare de rotație, asupra transferului termic [19, 20]. În cazul transferului termic la un film turbulent de lichid, care curge în interiorul unui tub supus unei mișcări de rotație și vibrație [19], se stabilește o relație criterială empirică, pentru calculul coeficientului de transfer termic, de forma:

$$Nu = 1{,}175\ Re_v^{0,52}\ Pr^{0,43} \tag{9}$$

valabilă în domeniile de variație ai parametrilor vibrării: frecvența $\nu\in$[13—27Hz], amplitudinea a $\in$[6,5—8,9 mm] și ai lichidului, viscozitatea $\eta\in$[0,5—32,5 cP]. Svanda [20], studiind transferul termic în cazul răcirii (încălzirii) interne sau externe la o autoclavă, în care turbulența mediului de — $\eta\in$[1—7200 cP] s-a realizat prin vibrarea autoclavei la frecvențe $\nu\in$[0,2—2,5 Hz] și rotirea acesteia (unghiul axului autoclavei variind între $\pm 15 \div \pm 30°$) stabilește, pentru calculul coeficientului de transfer termic, o relație criterială asemănătoare cu ecuația (9):

$$Nu = 1{,}04\ Re_v^{0,5}\ Pr^{0,3}\ L_a^{0,33}\ L_b^{0,7} \tag{10}$$

în care L_a și L_b sînt simplexi geometrici. Re_v reprezintă criteriul *Re* vibrațional. De notat faptul că, din dependența $Nu = f\ (Re_v^{0,5})$, conform relațiilor (5, 6, 9, 10), rezultă o influență relativ redusă a criteriului Reynolds asupra transferului termic, comparativ cu efectul turbulenței create. Aceasta se explică prin aceea că relațiile respective au fost obținute considerîndu-se o situație staționară medie într-o perioadă de timp, ceea ce nu corespunde realității. Astfel, Lemlich [3] consideră, în funcție de frecvența de vibrare, un regim cvasistaționar la frecvențe mici și un regim nestaționar, la frecvențe mai mari decît o anumită frecvență, (ν = 15Hz după [21]), numită frecvență critică. În regimul cvasistaționar au fost considerate valabile legile, care se referă la starea staționară, cu precizarea că mărimile locale, ce descriu cantitativ procesele de transport, cu o variație periodică, dependentă de viteza de curgere. De exemplu, în cazul oscilațiilor sinusoidale, viteza de curgere are o variație corespunzătoare relațiilor:

$$u = u + a\ \omega\ \sin\ \omega\ \tau \tag{11}$$

în care:

$$\bar{u} = \frac{1}{T}\int_0^T u\,d\tau = \nu\int_0^{1/\nu} u\,d\tau$$

Prin urmare, și coeficienții parțiali de transfer vor avea o variație sinusoidală:

$$\alpha = \text{const.}\ u^m \tag{12}$$

comparativ cu situația nevibrată, cînd:

$$\alpha_0 = \text{const.}\ \bar{u}^m$$

Valorile medii ale acestor mărimi se obțin prin integrarea pe o perioadă de oscilare T:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{T}\int_0^T \alpha\,d\tau = \nu\int_0^{1/\nu} \alpha\,d\tau \tag{13}$$

Comparînd coeficienții parțiali de transport (de masă sau de căldură), obținuți în condiții vibrate, cu cei rezultați în condiții nevibrate, se obține relația:

$$\frac{\bar{\alpha}}{\alpha_0} = \frac{\nu\int_0^{1/\nu} u^m\,d\tau}{\left(\nu\int_0^{1/\nu} u\,d\tau\right)^m} = \frac{\nu^{1-m}\int_0^{1/\nu} u^m\,d\tau}{\left(\int_0^{1/\nu} u\,d\tau\right)^m} \tag{14}$$

Relația (14) indică pentru $m<1$ (m = 0,8 în toate cazurile studiate) o micșorare a influenței intensității de vibrare asupra operațiilor de transport. Teoria regimului cvasistaționar, dezvoltată pe ipotezele de mai sus, nu este în concordanță cu unele rezultate experimentale, ceea ce se explică prin aceea că teoria nu ține seama de structura hidrodinamică reală a sistemului vibrat: variația periodică a vitezei, turbulența, cavități la suprafețe încălzite.

În regimul nestaționar ($\nu > \nu$ critic), relațiile stabilite pentru starea cvasistaționară nu mai sînt valabile nici în scop orientativ. În lipsa unei teorii care să descrie sistemul vibrat în regim nestaționar, constatările calitative indică: — coeficienții de transfer cresc, în general, cu creșterea frecvenței la amplitudine constantă și invers, cu creșterea amplitudinii la frecvență constantă, dar numai pînă la anumite valori ale acestora —, efectul favorabil al vibrațiilor asupra operației de transport scade cu creșterea numărului *Re*.

O explicație simplistă, calitativă, pentru efectul pozitiv al vibrațiilor în fluide în convecție liberă, sau forțată, la numele *Re* mici, constă în aceea că vibrațiile induc în stratul limită apariția unor centre perturbatoare, care provoacă turbulență stratului; numărul acestor centre crește cu frecvența, iar intensitatea turbulenței crește cu amplitudinea vibrațiilor.

2. Utilizarea vibrațiilor în transferul de masă

Vibrarea întregului aparat sau, mai adesea, vibrarea unor elemente constructive (talere, umplutură, suprafețe purtătoare de filme, agitatoare) montate în interiorul aparatelor, se utilizează din ce în ce mai mult pentru intensificarea transferului de

masă în operațiile unitare: extracție [22, 23], absorbție [10], dizolvare [24], sublimare [25], sau, în cazurile în care are loc simultan transfer de masă și de căldură: evaporare, rectificare, uscare.

Efectul vibrațiilor asupra intensificării operațiilor de transfer de masă este greu de definit cantitativ, depinzînd de natura procesului, de tipul și caracteristicile constructive ale aparatului, de natura sistemului lichid-lichid, lichid-gaz, gaz-solid, lichid-solid, de proprietățile fizice ale amestecului, de direcția de acționare a vibrațiilor și de modul de operare.

În general, se poate afirma că intensificarea transferului de masă prin vibrare în sisteme solid-fluid se realizează prin două efecte principale: *a)* micșorarea rezistenței la transfer prin creșterea turbulenței în stratul-limită și în întreaga masă a lichidului (reducerea reținerei fixe), datorită vibrării suprafețelor solide în contact și *b)* creșterea suprafeței de contact între faze, datorită acțiunii de dispersare a solidului de către vibrații (în cazul solidelor granulare).

În cazul sistemelor fluid-fluid, intensificarea transferului poate fi atribuită: turbulenței, create prin schimbarea sensului de circulație și prin mărirea vitezelor locale relative, creșterii suprafeței de contact datorită acțiunii de dispersare a lichidelor și efectului de reînnoire a suprafețelor de contact.

Datorită caracterului complex al influenței vibrațiilor, numărului mare de parametri, care condiționează efectul lor în operațiile de transfer, se îngreunează mult tratarea cantitativă a acestor aspecte, fiind necesar un număr mai mare de date experimentale în diverse situații. Cercetările referitoare la efectul vibrării în operațiile de transfer de masă au fost orientate în special spre cele două situații mai des întîlnite în practică: coloane cu umplutură vibrate [7, 8] și coloane de lichid cu barbotare de gaz [26, 27, 28].

3. **Absorbția în filme în coloane vibrate**

Procesele de transfer de masă sau de căldură, în filme descendente de lichide, au numeroase aplicații industriale, dintre cele mai cunoscute fiind absorberele în film și evaporatoarele cu film descendent. În aparatele de absorbție în film, cu umplutură din foi (table) sau pachete de foi, se obțin intensități de transfer mai mari decît în absorberele cu umplutură de inele Raschig, ceea ce se explică și prin prezența valurilor pe suprafața filmelor de lichid.

3. 1. Hidrodinamica și transferul de masă în filme descendente

La curgerea unui lichid în film, pe o suprafață verticală, în cîmp gravitațional, apar particularități în curgere, ceea ce a dus la stabilirea a trei domenii, în funcție de numărul *Re* [29, 30]: domeniul curgerii laminare ($Re < 25 \div 30$), domeniul curgerii laminare cu valuri ($25 \div 30 < Re < 1500$) și domeniul curgerii turbulente ($Re > 1500$).

Observațiile vizuale efectuate asupra comportării filmelor de apă verifică valoarea $Re = 30$, de la care curgerea filmelor este laminară cu valuri. Menționăm, însă, că această valoare scade, dacă nu sînt îndeplinite o serie de condiții referitoare la: suprafața pe care curge filmul, îndepărtarea urmelor de grăsime, uniformitatea suprafeței (buna șlefuire și calibrare), alimentarea cu debit uniform de lichid, montarea și funcționarea normală a instalației (eliminarea componentelor orizontale ale vibrațiilor, centrarea verticală a coloanei etc.).

Un film de lichid în curgere laminară se caracterizează prin: grosimea filmului constantă și gradient de viteză în sens perpendicular pe film, mult mai mare, în comparație cu gradientul de viteză în lungul filmului. Ecuația de distribuție a vitezelor locale în grosimea stratului de lichid este:

$$u_x = \frac{g\rho\delta_x^2}{\eta}\left(\frac{y}{\delta_x} - \frac{y^2}{2\delta_x^2}\right) \tag{15}$$

în care y este distanța de la perete, δ_x — grosimea filmului de lichid la distanța x, măsurată în direcția curgerii [31].

În filmul de lichid, caracterizat prin regim de curgere în valuri, repartiția vitezelor în film este determinată de forțele de gravitate și de frecarea interioară (care acționează la curgerea laminară), la care se adaugă, cu o participare comparabilă, forțele de coeziune moleculară (forțele capilare), ce apar din cauza deformării suprafeței filmului. În acest caz, ecuațiile pentru componentele vitezei în film, după cele două direcții, deduse pentru condițiile mișcării laminare nestaționare, sînt date de Levici [30]:

$$u_x = 3\,u_0\,[1 + 0{,}6\,\sin(n_v x - \omega\tau) - 0{,}3\,\sin^2(n_v x - \omega\tau)] \times \left(\frac{y}{\delta} - \frac{y^2}{2\delta^2}\right) \tag{16}$$

$$u_y = -1{,}8 u_0 n_v \cos(n_v x - \omega\tau)\,[1 - \sin(n_v x - \omega\tau)] \times \left(\frac{y^2}{2\delta} - \frac{y^3}{6\delta^2}\right) \tag{17}$$

în care: u_0 este viteza în secțiune medie a filmului de lichid, n_v — numărul de valuri.

Cercetările efectuate în scopul stabilirii influenței vitezei de curgere a fazei gazoase în contact, asupra caracteristicilor ondulatorii (amplitudinea și frecvența undelor) ale filmului de lichid, au arătat următoarele: pentru viteze ale gazului mai mici de 0,3 m/s, caracteristicile undelor depind doar de valoarea criteriului *Re* din faza lichidă; pentru viteze mai mari de 0,3 m/s, amplitudinea și frecvența undelor cresc cu viteza fazei gazoase, atingînd un maxim, în timp ce viteza de deplasare a undei scade [32].

Ondulațiile, care apar în filmele de lichid, măresc transferul de masă, nu numai prin mărirea ariei suprafeței interfaciale, ci și prin modificări în stratul de lichid din apropierea interfeței, în care se dezvoltă turbulența.

O rezolvare matematică completă a transferului de masă, în sensul obținerii unei relații de calcul pentru debitul de masă transferat, plecînd de la ecuația generală a transportului de masă într-un fluid în mișcare

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + u\,\nabla C = D\,\nabla^2 C \tag{18}$$

și ecuațiile curgerii, este realizată în cazul curgerii laminare [30, 33]. Levici [30], considerînd că variația sensibilă de concentrație a componentului

gazos care difuzează are loc pe direcţia transversală curgerii şi că grosimea stratului limită de la interfaţă este foarte mică în raport cu grosimea filmului δ, obţine, pentru debitul total de component transferat, relaţia:

$$N_A = C_0 b\delta \sqrt{\frac{2Dgl}{\pi \nu_f}} \tag{19}$$

sau

$$Sh = \sqrt{\frac{6}{\pi}}\, Re^{1/2}\, Sc^{1/2} \tag{20}$$

Coeficienţii de transfer de masă, calculaţi cu relaţiile (19) şi (20) sînt în concordanţă cu valorile experimentale.

În cazul curgerii laminare ondulate (cu valuri), utilizîndu-se metoda de calcul prin aproximaţii succesive în rezolvarea ecuaţiei care exprimă repartiţia concentraţiei componentului absorbit în peliculă:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{3}{2} u_\circ \left[1 + 0{,}6 \sin\left(n_v x - \omega\tau\right) - \right. \\ &\left. - 0{,}3 \sin^2\left(n_v x - \omega\tau\right)\right] \frac{\partial C}{\partial x} - \\ &- 1{,}8\, u_\circ\, n_v \cos\left(n_v x - \omega\tau\right) \cdot \\ &\cdot \left[1 - \sin\left(n_v x - \omega\tau\right)\right] \frac{\delta}{3} \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \end{aligned} \tag{21}$$

se obţine:

$$N_{A,\,\text{valuri}} = 1{,}15\; N_A \tag{22}$$

care indică o intensificare de 15% a transferului de masă în prezenţa curgerii cu valuri.

Apelblat şi Katchalschy [33] prezintă ecuaţii complicate pentru transferul de masă la mişcarea liberă a suprafeţei interfaciale. Folosirea acestor ecuaţii pentru calculul transferului de masă este dificilă, atît din cauza complexităţii formulelor, cît şi din cauza greutăţilor întîmpinate la determinarea unor mărimi şi constante necesare.

Creşterea debitului de proprietate transferată în regimul cu valuri, cu aproximativ 15% faţă de cel laminar, demonstrează că absorbţia unui gaz într-un lichid poate fi influenţată cu ajutorul oscilaţiilor introduse în sistem, fie prin pulsarea fazelor (gazoasă şi lichidă), fie prin vibrarea coloanei.

Studiul intensificării absorbţiei gazului în film descendent de lichid prin pulsarea fazei gazoase a fost iniţiat de Bratu şi Tudose, obţinîndu-se intensificări maxime de 200% în condiţii de rezonanţă, în comparaţie cu sistemul nevibrat [34, 35].

3.2. *Rezultate experimentale şi discuţii*

Pe baza informaţiilor din literatură, referitoare la intensificarea operaţiilor de transfer de masă prin pulsarea fazei gazoase [34, 35] sau vibrarea coloanelor cu umplutură în cazul rectificării [7, 8], ne-am propus să urmărim efectul vibrării asupra absorbţiei CO_2 într-un film de apă, descendent pe pereţii coloanei vibrate.

Transferul de masă de la un gaz la un film de lichid în curgere depinde de difuzivităţile celor două faze, de condiţiile hidrodinamice ale fazelor, de geometria aparatului. Debitul de masă transferat depinde de rezistenţa opusă procesului de către cele două straturi-limită, adiacente interfeţei, din faza lichidă şi respectiv, faza gazoasă. Majoritatea cercetărilor experimentale studiază absorbţia CO_2 în apă, caz în care determinantă pentru viteza procesului de transfer este viteza de transport în faza lichidă.

Instalaţia de laborator utilizată este redată în figura 5. Coloana de absorbţie, confecţionată din sticlă Jena, cu diametrul $d_i = 50$ mm şi înălţimea $H = 270$ mm, este prevăzută în partea superioară cu un dispozitiv, care permite obţinerea unui film uniform. Acest dispozitiv este format dintr-un tub, cu diametrul interior de 70 mm şi înălţimea de 130 mm, care îmbracă în exterior coloana pe o lungime de 100 mm la partea superioară. Apa este adusă în spaţiul inelar, format între cele două tuburi, plin cu umplutură, străbate umplutura şi deversează la partea superioară a tubului interior, formînd un film descendent uniform. Pe circuitele de alimentare cu CO_2 şi apă ale coloanei sînt montate dispozitive pentru măsurarea şi asigurarea debitelor constante. Gazul şi lichidul circulă în coloană în contracurent. Coloana este vibrată în direcţie axială cu ajutorul unui vibrator mecanic, luîndu-se măsuri speciale de ghidare şi centrare a coloanei, pentru a împiedica apariţia unor componente ale vibraţiilor în alte direcţii decît în cea verticală.

Parametrii variabili ai determinărilor experimentale au fost: debitul volumetric al apei, $Q_a \in [4—10$ l/h] şi caracteristicile vibraţiilor: amplitudinea $a \in [0—5$mm] şi frecvenţa $\nu \in [0—31$Hz]. Debitul de gaz a fost menţinut constant $Q = 60$ l/h.

Mărimile determinate prin calcul, în scopul evaluării efectului vibraţiilor verticale asupra transferului de masă, au fost:

— debitul molar de gaz N_{CO_2}, în mol/s, calculat din debitele volumetrice de gaz măsurate la intrare şi la ieşire din coloană, $Q_{i(e)}$, în l/h, şi aduse în condiţii normale $Q_{N,\,i(e)}$;

$$N_{CO_2} = \frac{Q_{N,\,i} - Q_{N,\,e}}{3600 \cdot 22{,}4} \text{ mol/s} \tag{23}$$

— coeficientul parţial de transfer de masă în fază lichidă, k_l, în m/s:

$$k_l = \frac{N_{CO_2}}{S\,(\Delta C)_m} \tag{24}$$

în care: S este aria suprafeţei de contact, calculată cu relaţia:

$$S = \pi d_i h \tag{25}$$

unde h reprezintă înălţimea filmului de lichid şi $-(\Delta C)_m$, forţa motrice a procesului de absorbţie, care se calculează cu relaţia:

$$(\Delta C)_m = \frac{(C^* - C_i) - (C^* - C_e)}{2{,}303 \lg \dfrac{C^* - C_i}{C^* - C_i}} \tag{26}$$

unde: C^* este concentraţia la echilibru a CO_2 în apă; C_i, concentraţia CO_2, în apă la intrarea în coloană şi C_e, concentraţia gazului în apă la ieşirea din coloană;

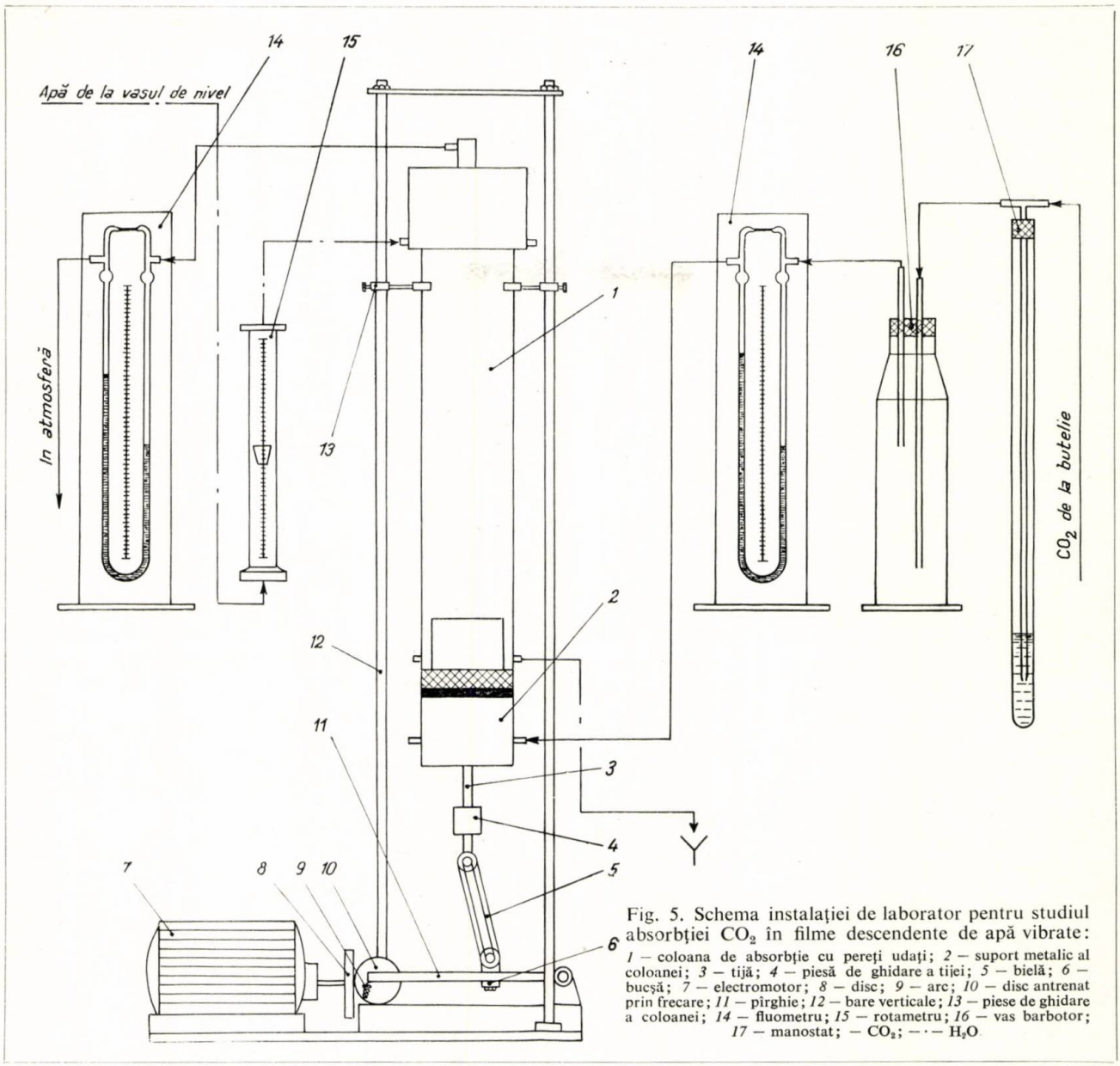


Fig. 5. Schema instalației de laborator pentru studiul absorbției CO_2 în filme descendente de apă vibrate: *1* — coloana de absorbție cu pereți udați; *2* — suport metalic al coloanei; *3* — tijă; *4* — piesă de ghidare a tijei; *5* — bielă; *6* — bucșă; *7* — electromotor; *8* — disc; *9* — arc; *10* — disc antrenat prin frecare; *11* — pîrghie; *12* — bare verticale; *13* — piese de ghidare a coloanei; *14* — fluometru; *15* — rotametru; *16* — vas barbotor; *17* — manostat; — CO_2; — · — H_2O.

— criteriul *Re* în fază lichidă, calculat cu relația:

$$Re_l = \frac{4\Gamma}{\eta_l} \tag{27}$$

— intensitatea de vibrare, *i*, în m/s, calculată cu relația:

$$i = a\nu \tag{28}$$

— gradul de ondulare al sistemului, *Z*, criteriu adimensional care caracterizează, concomitent, regimul hidrodinamic de curgere și regimul de vibrare, calculat, conform literaturii de specialitate, cu formula:

$$Z = \frac{\pi i}{u}$$

Influența parametrilor variabili asupra transferului de masă a fost urmărită reprezentînd grafic variația coeficientului de transfer de masă k_l sau a raportului de intensificare a transferului de masă $k_{l,v}/k_l$ cu fiecare dintre aceștia.

3.2.1. *Influența parametrilor vibrării*

Reprezentîndu-se grafic dependența coeficienților parțiali de transfer de masă experimentali $k_{l,v}$ cu amplitudinea (fig. 6), respectiv cu frecvența vibrațiilor (fig. 7), la diferite valori ale criteriului *Re*, se obțin, în toate cazurile, curbe cu maxim, care indică intensificări pînă la 380%, în raport cu condițiile nevibrate. Valorile lui $k_{l,v}$ în condiții vibrate rămîn însă, chiar și pe porțiunile descendente ale curbelor de variație, superioare valorilor obținute în condiții nevibrate.

Pentru $a \in [0—3$ mm], k_l crește cu amplitudinea, atinge un maxim pentru $a = 3$ mm, după care în domeniul $3 < a < 5$ mm curbele de variație devin descrescătoare, indiferent de valoarea frecvenței. Se observă că, în cazul frecvențelor mici, amplitudinea are un efect mai accentuat (se obțin maxime mai pronunțate); cu creșterea numărului *Re*, se obțin intensificări maxime pentru aceeași amplitudine $a = 3$ mm, dar la frecvențe mai mici (fig. 6).

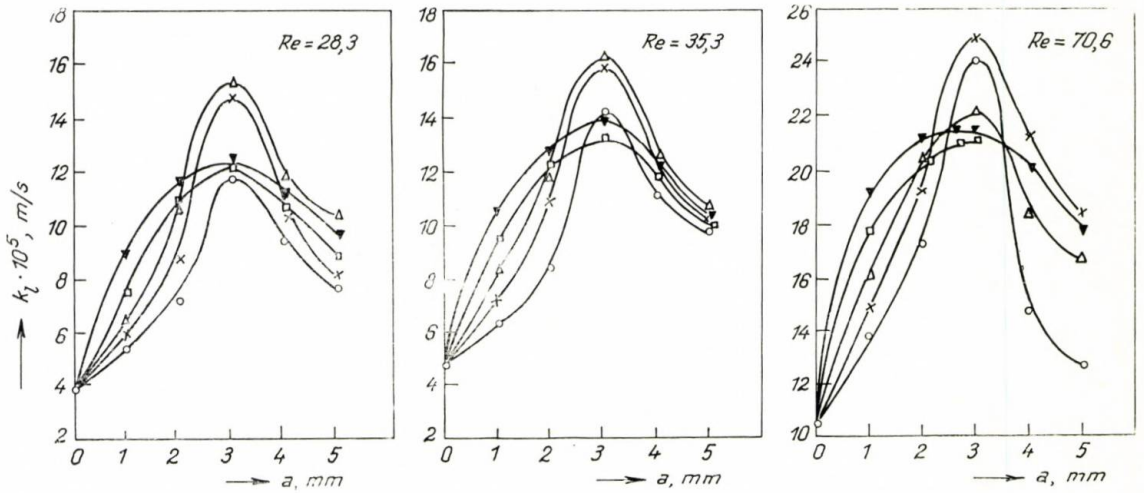


Fig. 6. Dependența coeficientului parțial de transfer de masă k_l de amplitudinea vibrațiilor:
O — ν = 16 Hz, x — ν = 20 Hz; Δ — ν = 22,5 Hz; ▼ — ν = 27 Hz; □ — ν = 30,5 Hz.

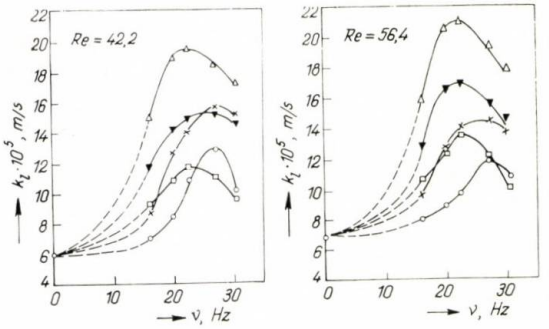


Fig. 7. Dependența coeficientului parțial de transfer de masă k_l de frecvența vibrațiilor:
O — a = 1 mm; x — a = 2 mm; Δ — a = 3 mm; ▼ — a = 4 mm; □ — a = 5 mm.

Cu variația frecvenței $\nu \in [0—31\,Hz]$, coeficientul parțial de transfer de masă crește, de asemenea, după o curbă cu maxim. Frecvența la care se realizează valoarea maximă pentru $k_{l,\nu}$ este funcție de amplitudinea vibrației și de regimul de curgere. Cu creșterea valorii criteriului *Re* și a amplitudinii, se micșorează frecvența corespunzătoare maximului.

Aceste observații indică acțiunea coroborată a celor doi parametri ai vibrării, a și ν asupra operației de transfer, ceea ce sugerează o reprezentare a rezultatelor, în funcție de intensitatea vibrării: $i = a\nu$. Reprezentarea grafică a variației coeficienților parțiali de transfer $k_{l,\nu}$ cu variația intensității de vibrare, i, (fig. 8) indică, pentru condițiile de lucru studiate, domeniul optim al intensității de vibrare $i \in [50—80$ mm/s], pentru care se obțin creșteri ale lui $k_{l,\nu}$ de ordinul 380%, pentru valoarea cea mai mică a lui *Re* și de 250%, pentru valoarea cea mai mare a lui *Re*. Menționăm că valorile maxime nu se obțin la acele intensități de vibrare realizate din amplitudini mici și frecvențe mari sau invers, dar care, totuși, au produsul cuprins între 50 și 80 mm/s; în asemenea cazuri, se obțin coeficienți parțiali de transfer de masă mult mai mici, care nu se mai înscriu pe curbele din figura 8.

3.2.2. *Influența regimului de curgere*

Așa cum rezultă și din figurile 6—8, dar mai sugestiv din figura 9, efectul pozitiv al vibrațiilor asupra operației de transfer de masă scade liniar cu creșterea valorii numărului *Re*. Acest fapt se explică prin modul de acționare al vibrațiilor în intensificarea operației de transfer de masă și anume, în principal,

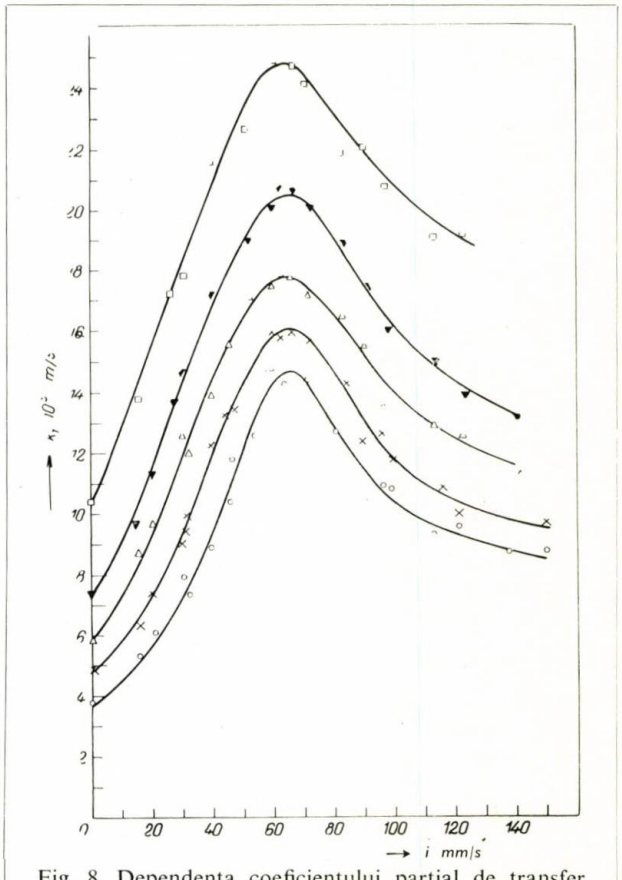


Fig. 8. Dependența coeficientului parțial de transfer de masă k_l de intensitatea de vibrare i la diverse valori ale numărului Re:
O — Re = 28,3; x — Re = 35,3; Δ — Re = 42,2; ▼ — Re = 56,4; □ — Re = 70,6.

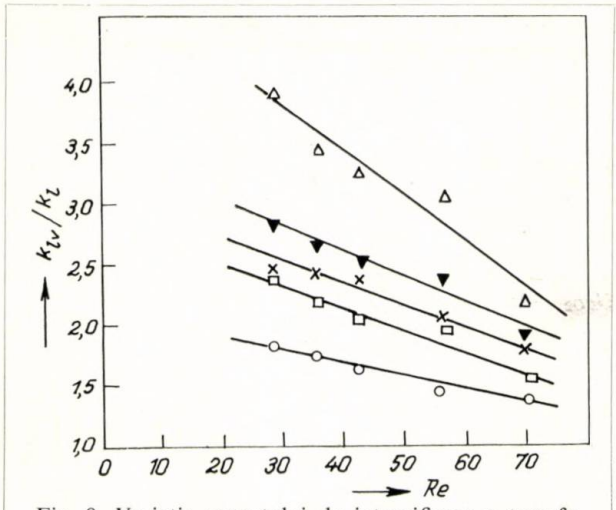


Fig. 9. Variația raportului de intensificare a transferului de masă $k_{l,v}/k_l$ cu valoarea criteriului *Re*, în condițiile frecvenței constante $\nu = 22{,}5$ Hz și amplitudine variabilă:
O — $a = 1$ mm; x — $a = 2$ mm; Δ — $a = 3$ mm; ▼ — $a = 4$ mm; □ — $a = 5$ mm.

prin mărirea turbulenței și vitezei relative a filmului de lichid, comparativ cu filmul de gaz.

Viteza totală a filmului de lichid în curgere pe suprafețe vibrate va fi:

$$u = u_0 + x\,a\,\omega\,\sin\omega\tau \qquad (28)$$

în care: u_0 este viteza de curgere a filmului de lichid în absența vibrațiilor, constantă pentru anumite condiții experimentale; termenul $x\,a\,\omega \sin\omega\tau$ reprezintă o viteză suplimentară imprimată filmului de suprafață vibrată; x — fracția din viteza de vibrare care se transmite filmului de lichid. Pentru $x = 1$ formula (28) devine:

$$u = u_0 + a\,\omega\,\sin\omega\tau \qquad (29)$$

Viteza suplimentară imprimată de vibrație este funcție de amplitudine și frecvență, fiecare ciclu de vibrare inducînd o accelerare și o întîrziere a curgerii. Gradienții mari de viteză, care iau naștere în stratul de lichid adiacent suprafeței vibrate, conduc la modificarea regimului hidrodinamic al straturilor-limită laminare (la curgerea laminară) sau a substraturilor laminare (la curgere turbulentă), comparativ cu condițiile nevibrate. Distrugerea acestor straturi-limită și viteza oscilatorie a filmului de lichid în fiecare perioadă a oscilațiilor creează o turbulență intensă, care explică intensificările sensibile obținute la absorbția CO_2 în filmul de apă.

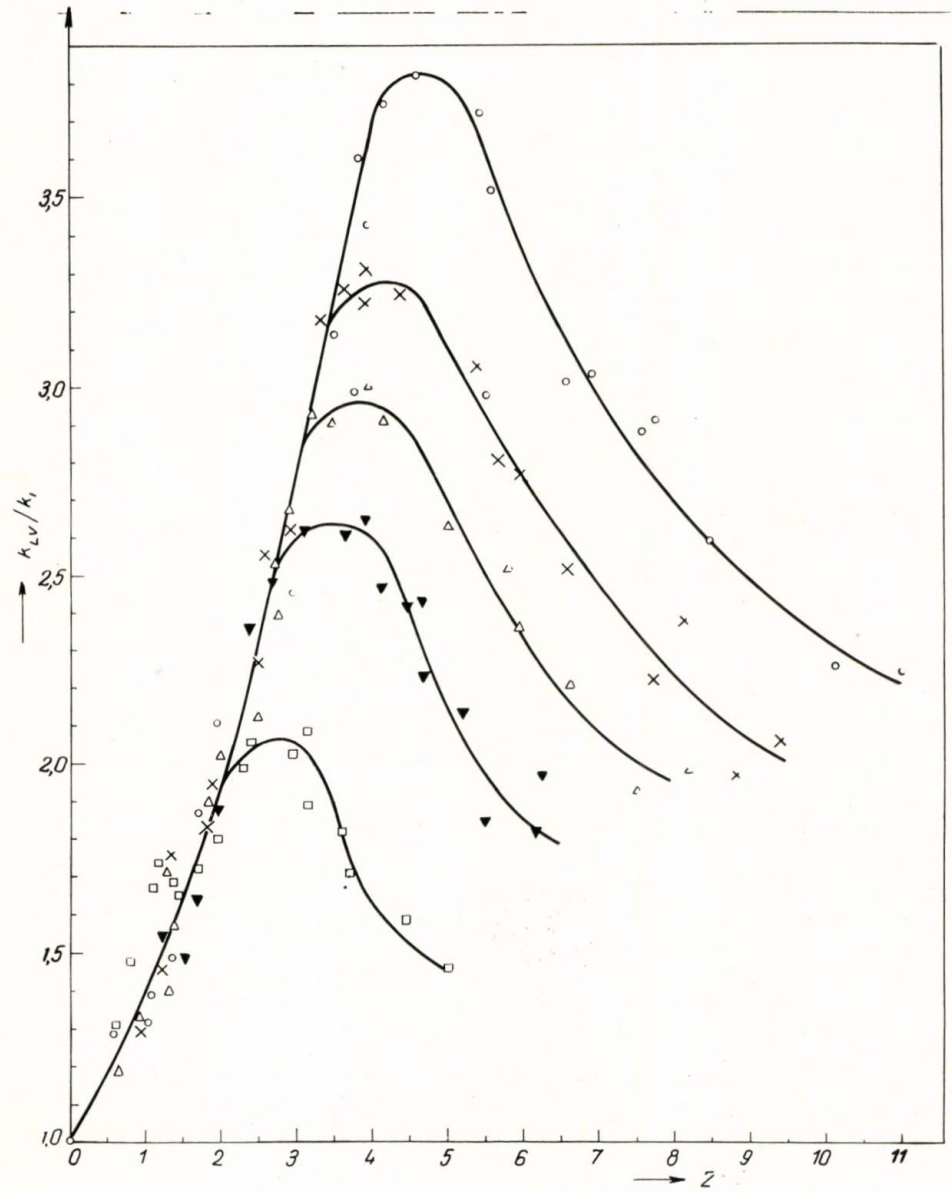


Fig. 10. Variația raportului de intensificare a transferului de masă $k_{l,v}/k_l$ cu gradul de ondulare al sistemului, la diverse valori ale numărului *Re*:
O — $Re = 28{,}3$; x — $Re = 35{,}3$; Δ — $Re = 42{,}2$; ▼ — $Re = 56{,}4$; □ — $Re = 70{,}6$.

În timpul curgerii întîrziate apar curenți inverși, datorită creșterii presiunii, iar în timpul curgerii accelerate, straturile-limită interfaciale (în contact cu gazul) nu au timp suficient să se dezvolte complet; ambele fenomene sînt procese care conduc la îmbunătățirea transferului de masă [34].

Efectul turbulenței create de prezența vibrațiilor este sensibil, cînd cei doi termeni ai ecuațiilor (38) sau (29) au valori comparabile. Dacă viteza inițială a filmului de lichid este mare, turbulența inițială este mare, și efectul turbulenței suplimentare create de vibrații scade. Aceasta explică micșorarea raportului de intensificare k_{lv}/k_l cu creșterea numărului *Re* (fig. 9).

3.2.3. *Influența gradului de ondulare*

Acțiunea simultană și interdependentă a regimului de curgere și intensității de vibrare se exprimă în literatură, utilizînd gradul de ondulare *Z*.

Reprezentînd grafic raportul de intensificare în funcție de *Z* (fig. 10), se constată că, pentru $Z \leqslant 2$ există o curbă unică de variație, indiferent de valoarea numărului *Re*, iar pentru $Z > 2$ se diferențiază, treptat, curbe de variație distincte pentru fiecare criteriu *Re*.

4. Concluzii

Vibrațiile verticale intensifică transferul de masă la absorbția unui gaz în filme descendente de lichid, fenomen în concordanță cu rezultatele publicate, referitoare la influența oscilațiilor, în general, și a vibrațiilor, în special, asupra operației de transfer de masă și de căldură.

Caracteristicile vibrării, precum și intensitatea curgerii (numărul *Re*), influențează simultan și interdependent valoarea coeficienților de transfer, obținîndu-se, pentru domeniile de variație a parametrilor studiați, rapoarte de intensificare cuprinse între 1,18 și 3,84.

Se remarcă micșorarea intensificării operației de transfer în filme descendente, o dată cu creșterea numărului *Re* și existența la numere *Re* constante a unor condiții de operare vibraționale optime, în prezența cărora se obțin valori maxime ale intensificării.

Comparînd rapoartele de intensificare ale absorbției CO_2 în filme descendente de apă vibrate cu datele raportate de T u d o s e [34, 35], referitoare la absorbția CO_2 în filme descendente de apă, dar în prezența pulsării gazului (intensificările au atins maxim 210%), se observă obținerea de intensificări mai mari în primul caz. Aceasta se explică prin modul de introducere a oscilațiilor în sistem. În curentul de gaz pulsat, oscilația își pierde din intensitate, datorită compresibilității gazului, în timp ce la oscilarea unui fluid necompresibil prin intermediul vibrării suprafeței pe care curge, oscilația este preluată de către masa de lichid ca un corp rigid.

Notații

a — amplitudinea vibrațiilor
A — aria suprafeței de transfer
C — concentrația unui component
ΔC_m — forța motrică medie în procesul de absorbție
d — dimensiune geometrică
D — difuzivitatea moleculară a mediului
D_t — difuzivitatea de turbulență a mediului
i — intensitatea de vibrare
k_l — coeficientul parțial de transfer în filmul de lich
l — lungimea filmului de lichid
L_a, L_b — rapoarte de similitudine geometrică
m — exponent în relațiile (12), (13), (14)
n_v — numărul de valuri
N_A — debitul de component *A* transferat
N_{CO_2} — debitul molar de CO_2 transferat
P — proprietatea transportată (moment, masă, energie)
r — raza cilindrului vibrat
u — viteza momentană de curgere a fluidului
$\bar{u}$ — viteza medie de curgere a fluidului
$\mathrm{d}P/\mathrm{d}n$ — gradientul proprietății P în direcția o
Nu — criteriul lui Nusselt
Pr — criteriul Prandtl
Re — criteriul Reynolds
Sh — criteriul Sherwood
α — coeficient parțial de transfer termic
Γ — debitul maxim de lichid raportat la perimetrul udat al coloanei de absorbție
δ_x — grosimea filmului de lichid la distanța x
η — viscozitatea dinamică a fluidului
ν — frecvența vibrațiilor
ν_f — viscozitatea cinematică a fluidului
ψ — debitul de proprietate transportată prin mecanism molecular
ψ_t — debitul de proprietate transportată prin mecanism turbulent
τ — timp
ω — viteza unghiulară

Bibliografie

1. J i n e s c u, G h. I. și F l o a r e a, O., Revista de Chimie, **24**, 1973, p. 273.
2. B a i r d, M. H. I., Brit. Chem. Engng., **12**, 1967, p. 1 877;
3. L e m l i c h, R., Chem. Eng., **68**, 10, 1961, p. 171.
4. L e m l i c h, R., și L e v y, M. R. A. I. Ch. E. Journal, **7**, 1961, p. 240.
5. S u b r a m a n i y a n, V., B h a s k a r a, G. R. și K r i s h n a, M. S. Chem. Process. Eng., **5**, 1971, 7, p. 31.
6. K u c h l e r, M., I a r o s l a v, P. și Z d e n e k, P. Sb. Ved. Pr. Vis. Chemickotechnol, **26**, 1971, p. 193.
7. B r a t u A. E m. și G o t h a r d, A. F r. Pat. R.S.R., nr. 50.597, 1966.
8. D u t k a i, E., Teză de doctorat, București, Inst. Polit. 1970.
9. P r a t t H. R. C., Ind. Chem., 1955, 1—2, p. 63.
10. H a r b a u m K. L. și G. H o u g h t o n, J. Appl. Chem., **12**, 1962, p. 234.
11. B r e t s z n a j d e r S. și colaboratorii, Him. Prom., **3**, 1963, p. 211.
12. K a l a ș n i k o v, N. V., și C e r n i k i n, V. A. Vibropodogrev viazkih nefteproductov, Gostoptehizdat, 1961.
13. G i b b o n s, J. H. și H o u g h t o n. G. Chem. Eng. Sci. **15**, 1961, p. 146.
14. K h a n, O. A. și colaboratorii, Tvet. Metal., **43**, 1970. 1. p. 19;
15. F o u s t, A. S. și colab., „Principles of Unit Operations" John Wiley, New-York, 1966, p. 159;
16. M i t r o v i c M. A., D o r d e v i c, B. D. B i l i c M. K. și T a s i k, Z. A. Glas. Hem. Drus.[3] Beograd, **34**, 1969. 5—7. p. 409;
17. J a m e s o n, G. I., Chem. Eng. Sc. **19**, 1964, p. 793;
18. W e s t e r w e l t P. J. J., Acoust. Soc. Amer., **32**, 1960, p. 337.
19. B a i r d, M., Brit. Chem. Eng., **11**, 1966, p. 20.
20. S v a n d a, J., Chem. Prům., **20**, 1970, 3. p. 97.
21. K o v a t s, F. Mag., Kem. Lapja, **24**, 1969, 1, p. 12.
22. B o s c h V o n F. J., Pat. Ned. 640691, 20.12.1965, C.A. **64, 9, 12**, 231.
23. W a g n e r, R. C., Pat. Fr. 1388767, 12.02.1965, C.A., **63, 3**, 260.
24. F i k l i s t o v, I. N. și A k s e l r u d, A. G. Teplo i Mossoob. v Disp. Sist. Akad. Nauk. S.S.S.R., Inst. Teplo i Massoob., p. 123 (1965), C.A. **63** p. 11039.
25. S o m a s u n d r a, K. R., J a g a n a d h a G. J. V. R. și V e n k a t a C., R. Indian J. Tehnol., **3**, 1965, **2**, p. 38.
26. B a i r d M., H. I. Chem. Eng. Sci., **18**, 1963, p. 685.
27. J a m e s o n, G., J. Trans. Inst. Chem. Engrs., **44**, 1966, p. 91.
28. B a l a b a n C., M i h a i l R. și D o b r a n i ș Gh., „Transferul de masă la absorbția bulelor individuale de gaz sub acțiunea vibrațiilor mecanice", sub tipar la Revue Roumaine de Chimie, 1973.
29. K a p i ț a P. L. Jurn. Experim. Teoret. Fiz., **19**, 1949, 2, p. 105.
30. L e v i c i V. G. Fizico-himicescaia hidrodinamica, Fiz — matghiz, Moscova, 1964.
31. N u s s e l t, W. Z., Z. Ver. deut. Ing. **67**, 1923, p. 206—210.
32. S t a i n t h o r p, F. P. și B a t t, R. S. W. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **45**, 1967, 9, p. 372.
33. A p e l b l a t H. și K a t c h a l s c h y, A. Int. J. Heat and Mass Transfer, **11**, 1968, 6, p. 1 053.
34. T u d o s e R., Teză de doctorat, București, 1965.
35. B r a t u E m. A. și T u d o s e, R. Z., Rev. Roumaine Chimie (București) **11**, 1966, p. 607.

M. Ursache

Influența factorilor structurali asupra rezistenței proprii la coroziune a materialelor metalice

Rezistența la coroziune a unui material metalic poate fi considerată, în general, o funcție complexă de mai mulți factori, de forma:

$$R_c = F(M,F_s,S,C_{mc},Q,t,\tau)$$

unde:

M este factor dependent de material;
F_s — factor care depinde de starea structurală;
S — factor care caracterizează starea suprafeței;
C_{mc} — factor care depinde de compoziția chimică a mediului corosiv;
Q — factor dependent de debitul mediului corosiv sau de viteza de îndepărtare a unor componenți ai acestui mediu;
t — temperatura;
τ — timpul.

În lucrarea prezentată, ne-am propus să efectuăm o analiză privind influența factorilor structurali asupra rezistenței la coroziune a materialelor metalice și unele rezultate obținute ca rezultat al preocupărilor noastre în acest domeniu.

Influența structurii metalografice

Una din problemele care interesează în mare măsură coroziunea este numărul, natura, forma și distribuția constituenților structurali, prezenți în materialul metalic respectiv.

Aliajele cu structură monofazică. O importantă categorie de materiale metalice rezistente la coroziune sînt pe bază de structură monofazică, în această categorie intrînd, printre altele, în afară de metalele pure, soluțiile solide (oțelurile inoxidabile austenitice sau feritice), și compușii intermetalici (fontele antiacide silicioase). Este cunoscut faptul că materialele rezistente la coroziune, monfazice, cunosc o largă întrebuințare practică în industria chimică, în construcția de autoturisme, în construcțiile navale și aerospațiale, în decorațiuni etc., așa încît studierea lor, din punct de vedere al rezistenței la coroziune, merită o atenție deosebită.

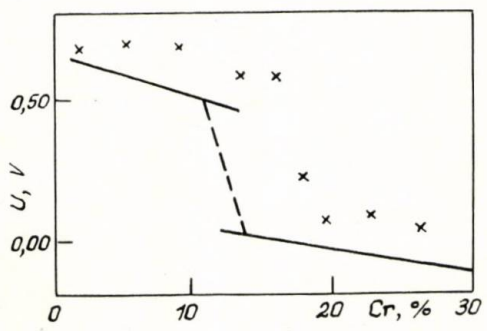


Fig. 1. Potențialul de pasivizare la soluțiile solide Fe — Cr [2]. Valorile corespunzătoare punctelor corespund soluțiilor solide Fe—Cr cu 0,1% C studiate în lucrarea de față.

În cazul oțelurilor feritice, rezistența la coroziune se bazează pe saltul potențialului de ruptură a filmului de pasivitate, care se constată în intervalul de 12—15% Cr, scăderea rezistenței la coroziune a aliajelor cu conținut mai scăzut explicîndu-se prin completarea stratului 3d al cromului; se apropie astfel de configurația electronică a fierului, iar prin adaos de niobiu tendința de pasivizare crește [1]. În figura 1, se prezintă dependența potențialului de pasivizare de conținutul de Cr, după datele din literatură [2], peste care s-au suprapus cîteva puncte din determinări proprii, pe aliaje Fe-Cr cu 0,1%C. Poziția acestor puncte indică faptul că prezența carbonului deplasează saltul spre procente de crom mai ridicate (14—18%Cr), ceea ce evidențiază nocivitatea carbonului în oțelurile inoxidabile feritice.

Un tip de coroziune frecvent întîlnit în oțelurile inoxidabile în diverse stări structurale este „coroziunea prin puncte". În general, se admite că acest tip de coroziune se datorește unei decromizări superficiale, sub procentul care asigură stabilitatea în mediul respectiv, decromizare care poate să apară în timpul recoacerilor la temperatură mai scăzută, ca urmare a unei difuzii insuficiente, ce nu poate compensa pierderile superficiale de Cr[3]. Ipoteza este confirmată de creșterea bruscă a potențialului de rupere a filmului de pasivitate după îndepărtarea prin polizare a stratului superficial. Pentru detectarea acestei decromizări superficiale, se poate executa o determinare rapidă a potențialului de pasivizare, în comparație cu o serie de etaloane, pentru fiecare sortiment aflat în fabricație.

Un alt tip de coroziune, specific oțelurilor inoxidabile, este „coroziunea intercristalină", determinată de scăderea conținutului de crom la limita de grăunte, ca urmare a unor fenomene de precipitare [4]. Fenomenul este asociat cu dizolvarea selectivă a unora dintre compușii precipitați, cu rol de anozi, care, la oțelurile inoxidabile, pot fi unele carburi metastabile, de exemplu $(Cr, Fe)_7C_3$; trecerea la carburi stabile micșorează sensibilitatea la coroziune intercristalină [5, 6].

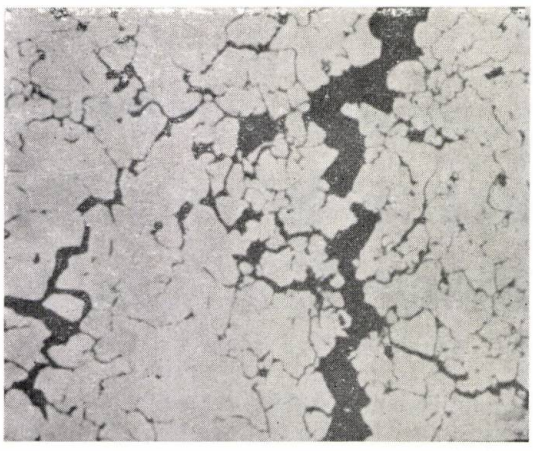


Fig. 2. Coroziunea intercristalină la un tub din alamă cu 28% Zn.

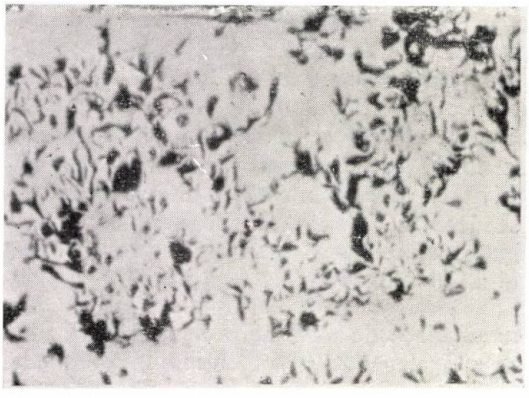


Fig. 3. Fontă cenușie modificată cu grafit fin de la un cazan de topit NaOH.

Fig. 4. Fontă cenușie cu grafit grosolan de la un cazan de topit NaOH.

În aliajele neferoase, rolul de anozi solubili este jucat de compuși ca Mg_2Al_3, $CuAl_2$ etc. De asemenea, coroziunea este legată și de dizolvarea selectivă a unuia din componenți. În figura 2, este prezentat un eșantion dintr-un tub de alamă, la care, în zona coroziunii intercristaline, s-a constatat o scădere a conținutului de Zn de la 20% în medie, la 15% în această zonă.

Aliajele polifazice. Aliajele, avînd în structură mai multe faze, posedă, în general, o rezistență mai redusă la coroziune, datorită efectului de cuplu galvanic la contactul dintre faze, dar o influență deosebită poate avea aici mărimea și distribuția acestor faze [7].

Unul din cazurile studiate de noi a fost cel al fontelor folosite în medii corosive la temperaturi ridicate, ca, de exemplu, cazanele pentru topirea NaOH la uzinele de produse sodice. Cercetările efectuate au dus la concluzia că distrugerea acestora are loc printr-un proces de coroziune cu NaOH din interior și oxidarea, datorită încălzirii puternice la exterior. Sînt posibile următoarele etape de desfășurare a coroziunii interioare:

— difuzarea hidroxidului de sodiu la suprafața metalului;

— reacția hidroxidului de sodiu cu metalul, cu producerea de H_2;

— reacția hidrogenului cu grafitul, cu producerea de CH_4;

— difuzia CH_4 către exterior, ca și concentrarea sa în anumite cavități, unde, prin reducerea unor oxizi, formează vapori de apă cu presiune foarte mare.

Luînd în considerare etapele procesului, evident că viteza acestuia este determinată de fenomenele de difuzie, puternic influențate de granulație, știindu-se că permeabilitatea unei structuri este proporțională cu pătratul granulației. În cazul studiat, dimensiunile mari ale filamentelor de grafit sînt cele care au avut rolul esențial în corodarea rapidă a acestor cazane. În figura 3, este repezentată structura unui cazan din fontă cu grafit relativ fin, care a avut o bună comportare în exploatare, iar în figura 4, se prezintă structura grosolană a materialului unui cazan, care a ieșit din uz, numai după cîteva zile de funcționare. Cea mai bună rezistență la coroziune au avut-o cazanele din fontă modificată, cu filamentele de grafit foarte fine. În figurile 5a și 5b, se vede clar rolul grafitului, atît coroziunea interioară, cît și oxidarea exterioară avansînd pe lîngă filamentele grosolane de grafit, care, în această formă, creează o porozitate ridicată. La fontele cenușii, o bună rezistență la coroziune este legată și de o dispersie fină a feritei [8]. În figura 6, se redă aspectul unei fonte de la un evaporator, distrus rapid prin coroziune, datorită prezenței unor cuiburi de ferită cu grafit, care constituie cupluri galvanice cu o forță electromotoare foarte ridicată [8].

Concluzia la care s-a ajuns în cazurile citate mai sus este aceea că, o structură perlitică cu filamente fine de grafit uniform distribuite, care realizează o bună compactitate a fontei, prezintă rezistență ridicată la coroziune, nefiind necesară prezența elementelor de aliere care scumpesc materialul.

Influența tensiunilor interne

Tensiunile datorită deformărilor la rece. Un alt factor important, care influențează comportarea la coroziune, îl reprezintă tensiunile mecanice, determinînd „coroziunea sub tensiune". Acest tip de coroziune începe cu formarea prin electrocoroziune a unor mici fisuri incipiente, în jurul cărora are loc concentrarea tensiunilor, producîndu-se local o deformare plastică cu ecruisare la vîrful microfisurii, urmată de pro-

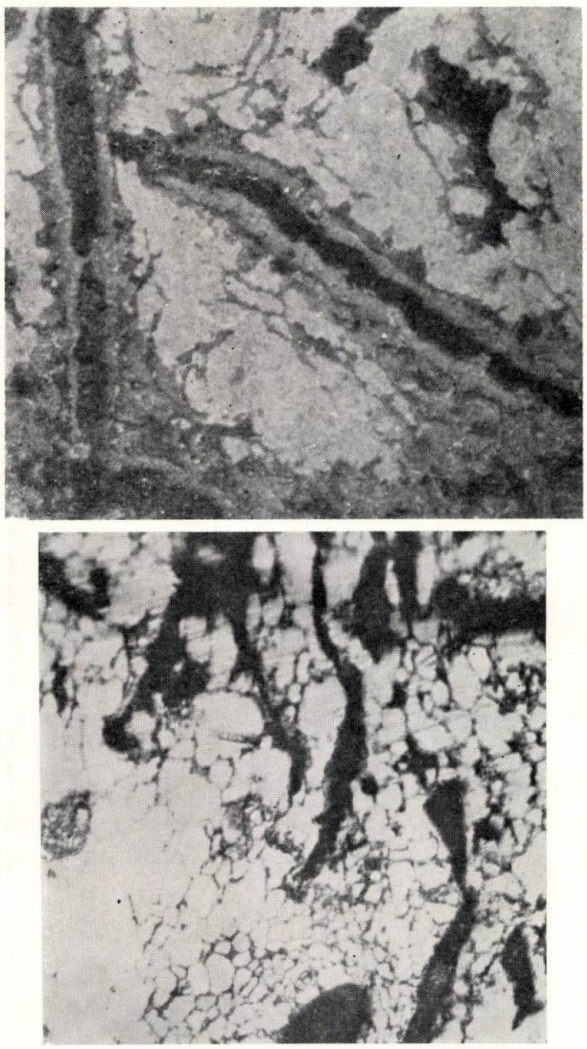


Fig. 5. Avansarea coroziunii de-a lungul filamentelor de grafit la materialul din figura 4:
a — coroziunea interioară; *b* — coroziunea exterioară.

pagarea ei, mai departe, în masa materialului. Fisurarea se dezvoltă intercristalin sau transcristalin, după natura și starea materialului, a mediului corosiv și după starea de tensiune [9]. În figura 7, se prezintă o fisură care pornește de la un punct de coroziune superficială într-un oțel 18—10 Cr-Ni, la care aglomerarea produselor coroziunii pe fundul crăpăturii a împiedicat difuzia oxigenului necesar refacerii filmului de pasivitate. Absorbția hidrogenului accelerează puternic coroziunea sub tensiune, mai ales la oțelurile de înaltă rezistență. Prezența sulfurilor reprezintă, de asemenea, un mare pericol, datorită efectului de cuplu galvanic între aceste sulfuri și masa metalică de bază, însoțită de eliminarea de hidrogen sulfurat.

O problemă deosebită o reprezintă coroziunea sub tensiune a oțelurilor de înaltă rezistență folosite la armarea betoanelor. Din cercetările efectuate asupra oțelurilor de înaltă rezistență cu 0,6÷0,85% C, ~ 1% Mn, ~ 1% Si, ~0,003% S și ~ 0,003% P, în stare patentată și în stare călită și revenită, rezultă că materialul aflat în stare patentată rezistă mai bine la coroziune sub tensiune. Această concluzie este bazată pe urmărirea variației duratei de rupere în mediu coroziv, care are loc după 6 ore la oțelul patentat, pe cînd la oțelul laminat și călit, aceasta se produce doar după o oră. Examinînd microfisurile apărute, atît la oțelul călit și revenit, cît și la cel patentat, se constată că microfisurile pornesc de la punctele de coroziune superficială, iar dezvoltarea lor se face intercristalin, paralel cu acele de martensită la oțelurile călite și revenite, (fig. 8) și transcristalin și, deci, mai greu, la cele patentate (fig. 9). Explicația cea mai fondată este aceea care presupune un mecanism dislocațional, asupra căruia se va reveni.

În cazul aliajelor neferoase, coroziunea sub tensiune se întîlnește frecvent. În figura 10, se prezintă o coroziune „sezonieră" (season creaking) produsă la o casoletă din alamă cu structură monofazică, ambutisată la rece și distrusă prin coroziune sub tensiune, ca urmare a depozitării, fără recoacere de detensionare, într-un depozit cu variații zilnice de temperatură, în care existau și unele degajări de amoniac. În acest fel, s-au distrus 20% dintre casoletele depozitate.

Tensiunile interne provocate de dilatările inegale sau de transformările de fază (termice). Cazul caracteristic îl constituie problema coroziunii cusăturilor sudate. Coroziunea acestora este legată atît de problema tensiunilor interne rămase după sudură, cît și de schimbările structurale care se produc în oțeluri în timpul încălzirii și răcirii lor [10].

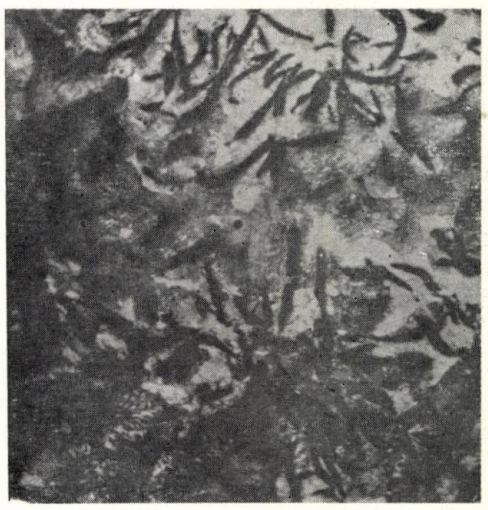


Fig. 6. Fontă cenușie cu cuiburi de ferită și grafit.

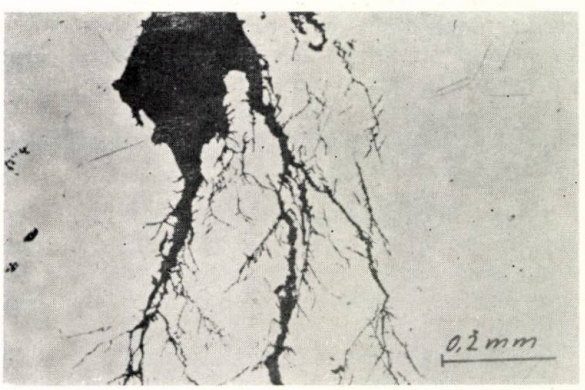


Fig. 7. Fisură prin coroziune sub tensiune, pornind de la un punct de coroziune superficială.

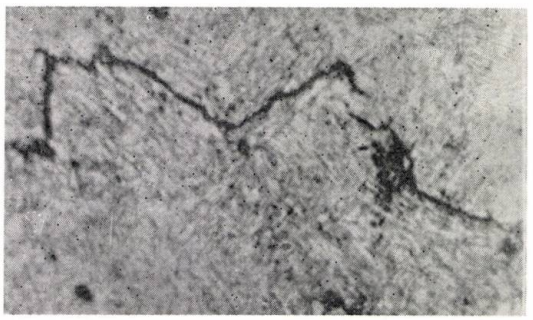


Fig. 8. Coroziune intercristalină la un oţel călit şi revenit.

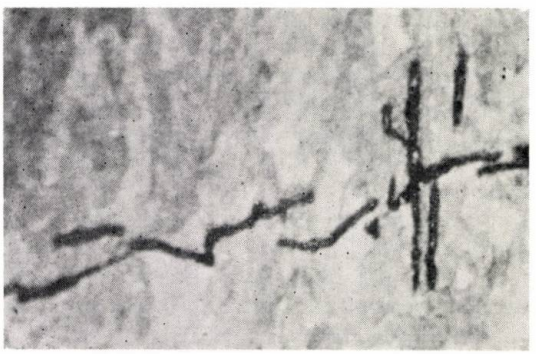


Fig. 9. Coroziune transcristalină la un oţel patentat.

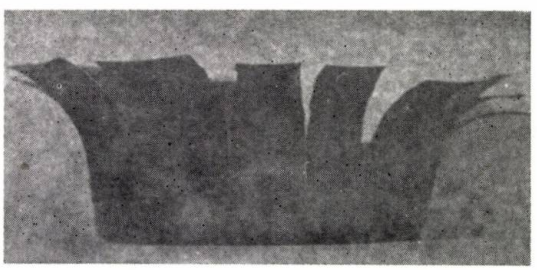


Fig. 10. Casoletă din alamă ambutisată la rece, distrusă prin coroziune sub tensiune.

O problemă studiată de noi în acest domeniu este cazul fisurării sub tensiune a unor rezervoare din oţel pentru depozitarea de leşie. Din figura 11 se vede că fisurile s-au dezvoltat în zona vecină cordonului de sudură; datorită vitezei de răcire foarte mari (sudurile s-au executat iarna), s-au format în acest loc constituenţi din zona de tranziţie, a căror transformare, avînd loc cu mărire de volum, a determinat apariţia unor însemnate tensiuni de întindere în zona vecină sudurii, determinînd formarea fisurilor prin coroziune sub tensiune (figurile 12 a şi b).

Influenţa factorilor substructurali asupra rezistenţei la coroziune

Studiul influenţei elementelor substructurale asupra comportării la coroziune a materialelor metalice este de dată relativ recentă, dar rezultatele de pînă acum justifică atenţia care trebuie acordată acestor cercetări.

În categoria elementelor de substructură, se includ:

— Defectele reticulare:

1. defecte punctiforme (vacanţe, atomi interstiţiali, grupări de atomi şi de vacanţe etc.);

2. defecte liniare (dislocaţii);

3. defecte de suprafaţă (limite de subgrăunţi, pereţii de dislocaţii ai blocurilor în mozaic, defecte de împachetare etc.).

— Tensiuni de ordinul II şi III.

— Orientarea cristalografică.

Elementele substructurale influenţează comportarea la coroziune, atît prin acţiunea asupra mecanismelor de coroziune, cît şi asupra cineticii proceselor respective [11].

Cercetările noastre au fost orientate spre cercetarea influenţei dislocaţiilor şi tensiunilor de ordinul II asupra coroziunii. Astfel, în cazul oţelurilor folosite la armarea betonului, asupra cărora s-a discutat la

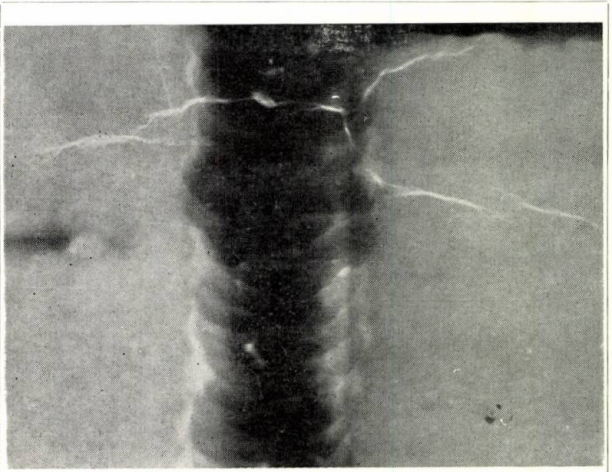
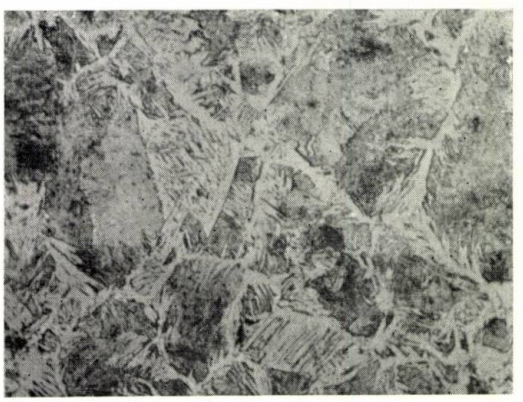


Fig. 11. Fisuri în vecinătatea cordonului de sudură la un rezervor de leşie.



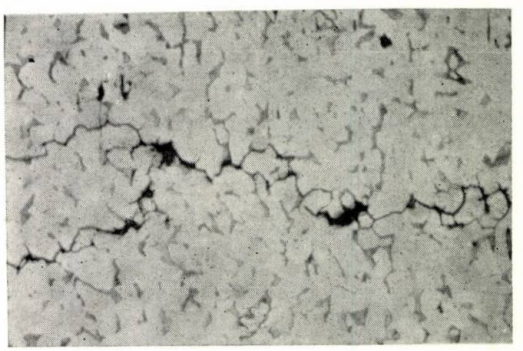


Fig. 12. Structura materialului din figura 11:
a — structura cordonului de sudură; *b* — structura materialului de bază în vecinătatea cordonului de sudură, unde se observă apariţia fisurilor.

Tabela 1

INFLUENȚA DIMENSIUNILOR BLOCURILOR DE DISPERSIE COERENTĂ (D) TENSIUNILOR DE ORDINUL II DATE PRIN DEFORMAȚIILE DE ORDINUL II ($\Delta a/a$) ȘI A DENSITĂȚILOR ÎN DISLOCAȚII (ρ) ASUPRA COROZIUNII FIERULUI PUR, APRECIATĂ PRIN PIERDERILE DE GREUTATE (q).

Nr. probei	Temperatura de încălzire	Structura	Lățimea liniei de difracție		$D \times 10^8$ (m)	$\Delta\ a/a \times 10^3$	$\rho \cdot 10^{-13}$ (m^{-2})	$q \times 10^4$ ($kg/m^2 \cdot s$)
			(110)	(200)				
1	1 100°C	ferită + urme martensită	0,65	2,80	49,0	0,170	2,7	1,26
2	1 200°C	ferită + martensită	0,92	4,60	47,7	0,334	10,3	1,32
3	1 360°C	martensită + urme ferită	0,94	4,80	46,0	0,351	11,8	1,35
4	1 400°C	martensită	1,49	6,50	22,2	0,405	12,5	1,38

* Probele au fost încălzite în argon și răcite în apă + 10% NaOH

punctul 2.1., s-au obținut rezultate care pot fi explicate pe baza unui mecanism dislocațional cu difuzia ionilor de hidrogen prin dislocații, formînd atmosfere Cottrell, care le blochează [6]. Contratensiunile formate la capătul șirului de dislocații blocate se pot relaxa, fie prin deformare plastică a feritei în oțelurile patentate, ceea ce le conferă rezistență ridicată la coroziune sub tensiune, fie prin amorsarea microfisurilor care favorizează coroziunea sub tensiune, cum se întîmplă în oțelurile deformate plastic la cald și călite, la care și fenomenul de difuzie a hidrogenului este ușurat de înalta densitate de dislocații. Clivajul relativ ușor în direcția acelor de martensită determină caracterul intercristalin al propagării microfisurilor. Determinarea densității de dislocații confirmă această explicație, valoarea densității de dislocații fiind $36{,}7.10^{13}$ m^{-2} pentru oțelul patentat, față de 106, 3.10^{13} m^{-2}, pentru oțelul laminat la cald și călit. Determinarea densității de dislocații s-a făcut pe baza lățimii liniilor de difracție de la planele (011) și (022) ale feritei și ale dubletelor (110)—(011) și (220)—(022) ale martensitei [12, 13, 14].

Pentru a pune mai direct în evidență influența dimensiunilor blocurilor de dispersie coerentă (D), a densității de dislocații (ρ), și a tensiunilor de ordinul II, exprimate prin deformațiile de ordinul II ($\Delta\ a/a$) asupra rezistenței la coroziune, apreciată prin pierderile de greutate (q), s-au făcut încercări pe probe de fier pur tratate termic, cu scopul de a realiza o varietate de densități de dislocații, de dimensiuni de blocuri în mozaic, și de tensiuni de ordinul II.

Dimensiunile blocurilor în mozaic, densitățile de dislocații și tensiunile de ordinul II, au fost determinate difractometric pe un difractometru TUR-M-61, folosind radiația Fe-kα. Determinările s-au făcut prin măsurarea lățimii liniilor de difracție (110) și (220), după o metodă pusă la punct de un colectiv, din care a făcut parte și autorul [12, 14]. Ca etalon, a fost folosită o probă din fier tehnic pur, recoaptă 4 ore la 1400°C în vid și răcită lent.

Încercările de rezistență la coroziune s-au făcut prin determinarea pierderilor de greutate într-o soluție de acid azotic+acid acetic (1:1), folosită pentru lustruirea electrolitică, diluată cu apă în proporția de 1:4, după ce, în prealabil, au fost pasivizate în soluția nediluată. Măsurarea pierderilor de greutate s-a făcut după un interval de 24 ore.

Tratamentele termice aplicate, precum și rezultatele încercărilor sînt trecute în tabela 1. Analiza datelor din tabela 1 arată că, o dată cu creșterea densității de dislocații și a tensiunilor de ordinul II și scăderea dimensiunilor blocurilor în mozaic, crește activitatea suprafeței și scade rezistența la coroziune. De menționat că o următoare etapă în abordarea problemei trebuie să o constituie introducerea acestor determinări cantitative în expresii, care să lege fenomenele de coroziune de mărimile ce caracterizează acești factori de substructură în contextul tuturor factorilor responsabili de acest fenomen.

Concluzii

Rezultă din cele prezentate în lucrare, că rolul factorilor structurali nu trebuie neglijat, atunci cînd este vorba de a studia rezistența la coroziune a unui material metalic, deoarece acești factori pot avea uneori efecte dezastruoase.

Astfel, în cazul aliajelor monofazice, cum ar fi oțelurile inoxidabile (feritice sau austenitice), conținutul de carbon trebuie să fie la limita inferioară, pentru a evita precipitările de carburi.

În cazul fontelor, coroziunea în medii alcaline este legată de compactitatea materialului, respectiv de finețea fazelor prezente.

Tensiunile existente în materialul metalic, indiferent de natura lor (provenite din exterior sau provenite din modificările de fază, în timpul transformărilor care au loc la încălzirea sau răcirea materialului), influențează procesul de coroziune, grăbind apariția fisurilor (coroziunea sezonieră la alame, coroziunea caustică a oțelurilor sudate, coroziunea sub tensiune a oțelului pentru armarea betonului etc.).

Elementele substructurale (dislocații, blocuri în mozaic, defecte de împachetare etc.) constituie, de asemenea, un factor important, fără de care studiul aprofundat al proceselor de coroziune nu poate fi complet. Aceste elemente de substructură acționează, în primul rînd, în sensul măririi activității suprafețelor de contact dintre material și mediul coroziv, dar și prin favorizarea fenomenelor de difuzie.

Bibliografie

1. Uhlig, H. H., Z. Elektrochemie **62**, (1958), p. 626—700.
2. Defranoux, J. M., Les Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, nr. 9, 1969, p. 641.
3. Pouillard, E. și Mll. Finckboshner, Revue de Metallurgie nr. 7—8, 1965, p. 721.
4. Lorentz, K., Fabritius, H. și Medawar, G., Les Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, nr. 11, 1969, p. 779.
5. Evans, V. R., The Corrosion and Oxidation of Metals, London, 1960.
6. Frumkin, A. N., Bogotkii, V. S., Cinetica proceselor de electrod, București, 1956.
7. Mantea, St., Studiu asupra coroziunii cazanelor de topit NaOH. Expertiză la catedra de metalurgie fizică, I.P.B.
8. Mantea, St., Studii de coroziune la evaporatoare. Expertiză la catedra de metalurgie fizică, I.P.B.
9. Roussev, R., Revue de Metallurgie, nr. 4, 1967, p. 371.
10. Mantea, St., Studiul coroziunii rezervoarelor de leșie de la Uzinele Chimice Turda., Expertiză la catedra de metalurgie fizică., I.P.B.
11. Eichkorn, Lorenz, W. J., Metalloberfläche, nr. 4, 1968, p. 102.
12. Geru, N., Ursache, M. și Chircă, D., Metalurgia nr. 22, 1970, p. 484.
13. Geru, N., Ursache, M. și Chircă, D., Determinarea intensității în liniile de difracție., Comunicare la a XIII-a sesiune științifică a I.P.B., 1970.
14. Geru, N., Ursache, M. și Chircă, D., Metalurgia, **23**, 1971 nr. 7, p. 409.

Carmen Sanda Pop

TUB DETECTOR PENTRU CLOR

O primă măsură de protecție a muncitorilor la locurile de muncă, unde există degajări de clor, este stabilirea prezenței și a concentrației clorului.

Clorul este printre puținele elemente toxice, datorită reactivității sale foarte mari. Din punct de vedere toxicologic, clorul prezintă următoarele caracteristici [1]:

C.M. P-e-p M: 3 mg/m³ (concentrația maximă perceptibilă pentru miros);
C.M.A.: 1 mg/m³ (concentrația maximă admisă);
C.M.A. ext.: 0,3 mg/m³ la un moment dat și 0,1mg/m³ media zilnică (concentrația maximă admisă exterioară):
C tox. letală: 80 mg/m³ în timp de 1/2—1 h (concentrația toxică letală).

Decelarea clorului cu ajutorul mirosului este, după cum se vede, ineficientă; limita de perceptibilitate fiind mai mare decît CMA.

Clorul este un sufocant axfixiant, care irită căile respiratorii, în concentrație de 10 mg/m³ de aer și poate fi ușor recunoscut după mirosul caracteristic.

Efectul iritant al clorului asupra mucoaselor căilor respiratorii este mai puternic decît al fosgenului și difosgenului.

Acțiunea nocivă a clorului se manifestă asupra organismului omului prin provocarea de leziuni ale bronhiolelor și alveolelor, care se manifestă printr-un excedat abundent de tip bronhoreic și care nu trebuie confundat cu edemul pulmonar.

Clorul, o dată absorbit la nivelul alveolelor pulmonare, circulă în organism ca atare, fără să fie oxidat și fără să intre în combinații chimice.

METODE DESCRISE ÎN LITERATURĂ PENTRU DETECTAREA CLORULUI DIN ATMOSFERĂ

Metode de dozare a clorului în laborator

Clorul este un gaz de culoare verde — gălbuie, cu miros caracteristic, cu temperatura de fierbere de —34,1°C și temperatura de topire de —102°C și cu densitatea de 2,49 (în raport cu aerul). Se lichefiază ușor, transformîndu-se într-un lichid verde — gălbui închis.

Clorul se dizolvă ușor în aer și în dizolvanți organici.

După cum s-a arătat, C.M.A. de clor în aerul încăperilor industriale este de 1 mg/m³, ceea ce arată că această noxă este de 30 de ori mai periculoasă decît oxidul de carbon, de 10 ori mai periculoasă decît hidrogenul sulfurat și de 3 ori mai puțin periculoasă decît acidul cianhidric (C.M.A. = 0,3 mg/m³).

Datorită acestor caracteristici, metoda de dozare a clorului trebuie să fie o metodă cu o sensibilitate foarte mare.

— Clorul se absoarbe în soluție de clorură stanuoasă:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$$

Micșorarea volumului de gaz, după absorbție, corespunde cantității de clor din proba luată.

Determinarea se face în orice aparat pentru analiza gazelor (aparat Hempel).

Absorbția clorului se face într-o pipetă de absorbție umplută cu soluție de clorură stanuoasă.

Această metodă este aplicată pentru determinarea clorului în concentrații mari [2].

— La trecerea unui gaz care conține clor într-o soluție de iodură de potasiu, se pune în libertate iod, care se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu:

$$Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

— 1 ml soluție 0,1 N $Na_2S_2O_3$ corespunde la 0,003546 sau 0,0011 l clor.

Metoda este aplicată pentru determinarea clorului în concentrații mici (sub 2—3‰).

— Clorul poate oxida arsenitul de sodiu la arseniat de sodiu. Excesul de arsenit de sodiu se retitrează cu soluție de iod:

$$Na_3AsO_3 + Cl_2 + H_2O = Na_3AsO_4 + 3HCl$$

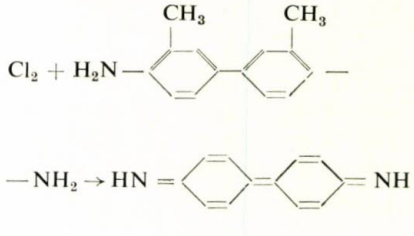
$$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O = Na_3AsO_4 + 2HI$$

— Ionul de clor reacționează cu ionul de argint și dă un precipitat alb de clorură de argint. Turbiditatea soluției este proporțională cu concentrația de clor. Sensibilitatea metodei este de 2,5 mg clor/ml.

Metoda este interferată de ceilalți halogeni și de ionul CN^-[3].

Metoda de determinare rapidă a clorului

— Clorul oxidează *o*-tolidina în soluție acidă, formînd un compus portocaliu, a cărui intensitate de culoare este proporțională cu cantitatea de clor care a reacționat.



Produsul obținut nu este stabil, pierzînd în timp din intensitatea culorii. Pentru a evita erorile cauzate de acest lucru, aprecierea intensității culorii se face chiar la sfîrșitul recoltării.

Sensibilitatea metodei este de 0,3 μ g/l.

Reacția are loc și cu bromul și bioxidul de azot. Bromul dă reacția la aceeași concentrație ca și clorul. Bioxidul de azot la 5 p.p.m. dă coloratie galben-deschis [4, 5, 6].

— La aspirarea aerului care conține clor, printr-un tub indicator cu silicagel impregnat cu o soluție de fluoresceină și bromură de potasiu, se formează un strat de culoare roșie (formare de tetrabrom — fluoresceină), a cărui lungime este proporțională cu concentrația clorului.

Sensibilitatea metodei este de 0,002 mg/l.

Determinarea poate fi împiedicată de alte substanțe oxidante (care pun în libertate bromul din bromura de potasiu) [7].

— O altă metodă colorimetrică este cea care folosește hîrtie indicatoare de benzidină.

— Prin trecerea aerului care conține clor peste o hîrtie impregnată cu o soluție de acetat de benzidină, se formează o coloratie albastră (albastru de benzidină), a cărei intensitate se măsoară după o scară de etaloane artificiale.

Determinarea clorului cu folosirea fîșiilor de hîrtie indicatoare de benzidină este posibilă în cazul umezelii relative a aerului de la 7 pînă la 94% și la temperatura de 8—40°C; sensibilitatea metodei este de 0,1 μ g/l.

— Determinarea clorului din atmosfera industrială se mai poate face cu un tub detector, al cărui suport este impregnat cu un amestec de 0,3% KI — amidon și 0,005% HgI. În cazul acestui tubușor, stratul filtrant este format din silicagel de granulație mare, impregnat cu soluție 0,056% eosină.

La o concentrație a clorului în aer mai mare de 0,002 mg/l, se obține o coloratie albastru-vernil.

Dispariția inelului roșu al eosinei este un semn că concentrația de clor este letală [8, 9].

— O altă metodă colorimetrică folosește di-metil-*p*-fenilen-diamina, care, în prezența cantităților mici de clor formează un compus colorat [10].

— Cu ajutorul metil-orange-ului se pot determina concentrații mici de clor cu valoare minimă de 0,3 μ g Cl. Metoda este specifică, nefiind interferată de către NO, NO_2, H_2S, HCl și HI [11].

ÎNCERCĂRI DE LABORATOR ÎN VEDEREA STABILIRII METODEI DE DETERMINARE A CLORULUI CU AJUTORUL UNUI TUB DETECTOR

După studierea metodelor rapide indicate în literatura de specialitate și încercările preliminare în laborator s-a ajuns la concluzia că metoda cu rezultatele cele mai bune pentru detectarea clorului din atmosfera industrială este cea care folosește ca reactiv de culoare *o*-tolidina.

În cadrul laboratorului de detecție și combaterea noxelor chimice al Institutului de cercetări științifice pentru protecția muncii s-au experimentat diferite variante de tuburi detectoare pe bază de *o*-tolidină folosind ca suport silicagelul.

Din literatura de specialitate se știa că *o*-tolidina în soluție acidă este oxidată de către clor, formînd complecși coloranți galben-portocaliu.

Pentru obținerea unui detector rapid pentru clor, în cadrul experimentărilor s-a ținut seamă de următoarele considerații:

— soluția de impregnare a suportului, adică reactivul, să dea o reacție sensibilă, specifică și stabilă;

— suportul pe care se face impregnarea reactivului să permită obținerea unei zone colorate vizibil și suficient de lungă pentru obținerea unei precizii bune la concentrații cît mai mici.

1. Încercări preliminare pentru determinarea concentrației soluției de *o*-tolidină

În faza preliminară a experiențelor de laborator pentru realizarea tubului indicator de detectare a clorului, avînd la bază reacția de culoare dintre *o*-tolidină și clor, s-au încercat diferite rețete de soluții de *o*-tolidină.

Încercări cu soluția de clorhidrat de o-tolidină. S-a dizolvat 1 g de *o*-tolidină p.a în 5 ml soluție HCl, formîndu-se o pastă.

Pasta obținută se aduce la semn cu apa, într-un balon cotat de 500 ml.

În paralel, se face o soluție de HCl (1:5) în volume.

Se diluează, în continuare, cu o soluție de HCl (1:5) în volume, pînă la 1 l.

Pe baza indicațiilor date de literatură [12], precum și din practica autorilor, s-a constatat că, în cazul concentrațiilor de clor sub 1,5 mg/m³, trebuie să se lucreze cu o soluție mai diluată (1 ml din soluția de *o*-tolidină preparată, după cum s-a arătat se aduce la 100 ml cu apă), iar pentru concentrație mai mare de 1,5 mg/m³, trebuie să se lucreze cu soluții mai concentrate (5 ml *o*-tolidină cu 100 ml de apă), pentru a obține o coloratie intensă.

Această soluție, cu toate că dă rezultate bune în cadrul determinărilor de laborator, în cazul tubului indicator avînd suport de impregnare, — silicagelul —, nu dă rezultate satisfăcătoare.

La trecerea unui curent de clor printr-un tub indicator impregnat cu soluție de clorhidrat de *o*-tolidină, culoarea suportului trece de la alb la galben-portocaliu (culoare greu sesizabilă în încăperile industriale).

Un alt dezavantaj este și dispariția foarte rapidă a culorii pe tub, produsul obținut nefiind stabil.

Pentru evitarea erorilor, este necesară o citire rapidă.

Soluția orto-tolidină în alcool. O altă variantă de soluție cu *o*-tolidină este cea în care reactivul este dizolvat în alcool.

1. Soluție *o*-tolidină 5% în alcool.
2. Soluție *o*-tolidină 1% în alcool.
3. Soluție *o*-tolidină 0,5% în alcool.
4. Soluție *o*-tolidină 0,1% în alcool.

S-au făcut impregnări cu aceste soluții de silicagel și s-a ajuns la următoarele concluzii:

— cu soluție de *o*-tolidină în alcool, culoarea suportului impregnat, la trecerea clorului, se schimbă de la alb la verde, la concentrații mici, și de la alb la verde-brun, la concentrații mai mari;

— dintre cele patru variante, cea care a dat rezultatele cele mai bune este soluția de *o*-tolidină 0,1% în alcool, culoare obținută la trecerea unui volum de aer cu clor este evidentă și persistă un timp îndelungat după recoltare.

2. Încercări preliminare pentru alegerea suportului

Suportul, pe care are loc reacția de culoare dintre noxă și reactivul specific, are un rol important.

Din literatură, se știe că acest suport, în cadrul detectoarelor rapide, poate fi: nisipul cuarțos, porțelanul sau silicagelul.

Încercările preliminare de laborator au arătat că, în cazul detectorului rapid pentru clor, suportul cu rezultatele cele mai bune este silicagelul.

Pentru compararea diferitelor tipuri de silicagel, s-au făcut încercări la camera de gaze, la concentrația de 1 mg/m³, folosind ca soluție reactivă soluția alcoolică 0,1% de *o*-tolidină.

După determinări făcute cu diferite granulații de silicagel (1,25 mm, 1 mm, 0,5—0,8 mm, 0,25—0,4 mm), ținîndu-se cont de lungimea intensității culorii, la concentrația constantă cunoscută, s-a ajuns la concluzia că granulația optimă a silicagelului este 0,5—0,8 mm.

În final, la obținerea detectorului pentru clor, s-a întrebuințat silicagel cu granulație de 0,5—0,8 mm calcinat la 500°C timp de 3 ore.

3. Încercări la camera de gaze cu concentrații cunoscute de clor și etalonarea tubului indicator pentru detectarea clorului

După încercările preliminare pentru găsirea soluției celei mai bune de impregnare și a suportului, s-a trecut la confecționarea unui lot de tubușoare necesare încercărilor la camera de gaze pentru etalonare.

Tubul detector pentru clor este format din silicagel cu granulație 0,5—0,8 mm calcinat la 500°C timp de 3 ore, impregnat pînă la saturație cu soluții alcoolice de *o*-tolidină 0,1%.

Pentru încercarea tubului detector la camera de gaze, s-au preparat concentrații cunoscute de clor, verificate printr-o altă metodă de laborator.

Clorul obținut în camera de gaze este rezultat din reacția dintre permanganatul de potasiu și acidul clorhidric.

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O + 5Cl_2$$

S-a realizat camera de gaze cu următoarele concentrații cunoscute:

Concentrații, mg/m³	Concentrații, p.p.m.
1	0,34
5	1,70
10	3,40
20	6,80
30	10,20
40	13,60
50	17,00

S-a trecut prin fiecare tub detector un litru de aer corespunzător unor pompe tip Dräger, (10 elemente) obținîndu-se următoarele rezultate pentru concentrațiile amintite:

Concentrații, mg/m³	Lungimea colorației pe tub, mm	Culoarea obținută
1	2	verde pal
5	3	verde intens
10	7	verde brun
20	10	verde brun
50	30	verde brun

După un timp de cîteva ore, tuburile reacționate se decolorează de la brun la galben, fără însă ca zona colorată să-și micșoreze lungimea, lucru care nu împiedică citirea concentrațiilor.

TEHNOLOGIA DE OBȚINERE A TUBULUI DETECTOR PENTRU DETERMINAREA CLORULUI

Silicagelul necesar ca suport se prepară din silicat de sodiu calitatea I, STAS 2902/967 și acid acetic glacial calitatea I, STAS 287/49.

Pentru 1 kg silicagel brut, uscat la 580°C, este nevoie de 2 l acid acetic glacial, care se diluează la densitatea de 1,025 și 4 l soluție de silicat de sodiu, care se diluează la densitatea de 1,195.

Amestecul astfel obținut se toarnă într-o tavă din oțel inoxidabil, în care se păstrează timp de 24 de ore pentru gelificare.

După gelificare, se taie în porții mici și se spală în curent continuu de apă, timp de circa 10 zile, pînă cînd silicagelul nu mai miroase a acid acetic. Se usucă în etuvă la temperatura de 200°C.

După uscare, silicagelul se macină, se spală cu HCl p.a. concentrat, apoi cu apă de robinet, pînă la îndepărtarea completă a HCl (verificarea se face cu metil-orange). În unele cazuri, spălarea silicagelului se repetă cu HNO_3 p.a.

Operația de calcinare se realizează în cuptoare electrice la temperatură de 500°C.

Silicagelul obținut se impregnează pînă la saturare cu soluție de *o*-tolidină 0,1% în alcool.

Pentru o impregnare omogenă a granulelor de silicagel, soluția de *o*-tolidină de 0,1% în alcool se toarnă încetul cu încetul peste silicagel, cu agitare continuă.

Vasul în care se face impregnarea trebuie să fie perfect curat și cu dop rodat, pentru a se împiedica impurificarea silicagelului și evaporarea alcoolului din soluții.

După impregnarea silicagelului, se trece la umplerea tuburilor indicatoare.

În prealabil, tuburile de sticlă sînt spălate cu amestec oxidant, clătite cu apă distilată și uscate la etuvă, la temperatura de 100°C.

După uscare, tuburile sînt efilate și închise la un capăt, la flacără. La capătul închis, se introduce un tampon de vată hidrofilă de 0,5 mm.

Stratul de silicagel introdus în tub trebuie să aibă o lungime de 40 mm, după tasare.

Imediat după umplerea tuburilor, se introduce la capătul deschis un tampon de vată de 10 mm.

Tuburile astfel umplute sînt închise la flacără.

Operația de închidere la flacără se face repede, pentru a evita evaporarea alcoolului de pe suport.

După umplerea și închiderea tuburilor indicatoare, acestea sînt etalonate, într-o cameră de gaze pentru concentrații cunoscute de clor, și marcate (cunoscîndu-se lungimea zonei colorate la diferite concentrații pe tub, se poate trece la marcarea acestora).

Concluzii

Ca urmare a studierii informațiilor din literatura de specialitate, a încercărilor de laborator și a încercărilor de la locul de muncă, s-a realizat un tub indicator pentru detectarea clorului, precum și tehnologia de obținere a acestuia.

Rezultatele obținute în laborator și la locurile de muncă duc la următoarele concluzii:

— Pentru sesizarea concentrațiilor nocive de clor, s-au realizat tuburi detectoare, avînd ca suport silicagel impregnat cu soluție de *o*-tolidină în alcool.

— În funcție de concentrația de clor, culoarea stratului indicator se schimbă de la verde la verde-brun.

— Lungimea stratului colorat dă posibilitatea evaluării concentrației de clor din atmosfera de lucru, permițînd astfel luarea de măsuri în cazul unor concentrații periculoase.

— Pentru o determinare, este necesar să fie trecut prin tub un litru de aer, ceea ce reprezintă 10 pompări cu pompe calibrate tip Dräger.

— Datorită faptului că această noxă, pentru care s-a realizat tubul indicator, se întîlnește în multe unități din industria chimică, rezolvarea fabricației lor la scară industrială este foarte utilă, pentru generalizarea acestora la toate locurile de muncă unde apare noxa.

Bibliografie

1. Vidrașcu, B. Substanțe periculoase în industrie și măsuri de prevenire a accidentelor. Ed. tehnică, București, 1969.
2. Blajenova, A. N., Ilinskaia, A. A. Analiza gazelor în industria chimică. Ed. tehnică, București, 1957.
3. Alexeva, N. V. și colaboratorii. Determinarea substanțelor toxice în atmosfera uzinelor, București, 1955.
4. * * * Snell and Snell, Colorimetric methods of analisis. II, ed. IV. London, 1963.
5. * * * Les cahiers de notes documentaire nr. 43, ap. 1966.
6. * * * The determination of toxic substances in Air. First Published 1956, Revised, 1965.
7. Perequd, E. A. Metode rapide de determinare a substanțelor nocive în aer. Ed. tehnică, București, 1968.
8. Andreas, A. Hanch Anngeselischaft aft Despat Germ. 1.001.507 ian. **24**, 1957, c.A. 53 — 1959, 18—347 d.
9. Tupeera, R. Absorption — combustion method for detrm. Cl_2 Nox apl. Prom — Sanit Knim 1969 117—22, Ed. Medit. Moscova.
10. Raikhomenko, G. V., Ieplonkhova, G. A. Photocolorimetric method for determ. small concentration of chlorim C.A. **70**/1969, 63.84.6 W. Tr. Method Inst. U.R.S.S. 1969, nr. 96, 1958-64 Russ.
11. Ketfuer Helmut. Determination of law concentrations of chlorim by the methyl-organe, Atmos Enrison, 1969, 215-20 Ger.
12. * * * Metode de determinare a contaminanților atmosferici, C.D.I.C.P. 1968.

BREVETE

BREVET nr. 53 934
Dosar OSIM nr. 61 268
Înregistrat: 15.X.1969
Publicat: 14.04.1972
Inventatori: farm. **Viorica Voinescu**
Chim. **Anton Balog**
Chim. **Eugen Romanțian**
Chim. **Virgil Vasilioni**

C.I.B.: A 61 K, 3/58
C 07 d, 91/00
C 07 d, 93/00
C 07 d, 99/00
Cl.: 30 h, 263
12 0, 25
C.Z.U.: 547.876
Titular: Fabrica de Antibiotice-Iași

PROCEDEU DE PURIFICARE A 2,6-DIMETOXIFENIL-PENICILINEI SODICE MONOHIDRAT

Procedeele cunoscute de obținere a 2,6-dimetoxifenil-penicilinei sodice constau din condensarea acidului 6-amino-penicilinic cu clorura acidului 2,6-dimetoxibenzoic în mediu de solvent organic, trecerea produsului în sare sodică și separarea acesteia prin tratări și spălări repetate cu solvenți organici și uscare.

Se mai cunosc procedee de purificare, în care, după obținerea produsului finit, acesta este filtrat prin gel și supus dializei prin membrane filtrante. Aceste procedee, deși conduc la produși puri, sînt laborioase și necesită uneori materiale scumpe.

Invenția de față înlătură dezavantajele arătate prin aceea că, în scopul obținerii unui produs pur, printr-o manoperă simplă, supune sarea de trietilamoniu a penicilinei, aflată în soluție de dicloretan din procesul de amidificare, unei spălări cu amestec de 75% acetonă și 25% apă. Raportul între acetona apoasă și soluția diclormetanică de reacție este de 22—23 ml/100 ml.

Izolarea produsului se face prin atomizare, liofilizare sau trecerea prin acetonă anhidră a reziduului obținut din concentrarea la sec a soluției apoase în vid.

Produsul obținut astfel direct, nu mai necesită recristalizare.

BREVET nr. 53 974
Dosar OSIM nr. 57 663
Data înregistrării: 30.VIII.1968
Data publicării: 02.IV.1972
Inventatori: Ing. **Dan Marin Belu**
Farm. **Steliana Cilianu**

C.I.B.: C 07 d, 51/36
Cl.: 12 p, 7/01
C.Z.U.: 547 853
Titular: Institutul de cercetări chimico-farmaceutice—București

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA 2-HIDROXI-3-METOXIPIRIMIDINEI

Procedeele cunoscute de obținere a 2-hidroxi-3-metoxipirimidinei pornesc de la α-metoxi-β-hidroxiacrilat de metil ce se supune unei succesiuni de cinci faze de reacție, obținîndu-se 2-metil-sulfonil-5-metoxipirimidina, care se hidrolizează apoi cu hidroxid de sodiu și se neutralizează.

Aceste procedee prezintă dezavantajul că au numeroase faze de reacție și un randament final scăzut.

Procedeul conform invenției înlătură aceste neajunsuri prin aceea că realizează sinteza 2-hidroxi-5-metoxipirimidinei într-o singură fază, prin condensarea α-metoxi-dimetilaminoacroleinei cu uree, în soluție de acid acetic, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid sau diclormetan, la temperaturi între 60 și 150°C.

Produsul obținut se utilizează în sinteza organică a substanțelor farmaceutice sau coloranților.

D. N. Todor

Privire de ansamblu asupra analizelor termice și recomandări pentru comunicarea datelor

Prin analize termice se înțeleg acele metode dinamice de analiză care urmăresc variațiile proprietăților fizice și chimice care apar la încălzirea sau răcirea substanțelor, în special în stare solidă. Pe acest principiu s-au elaborat o gamă largă de metode bazate pe: variații de masă, variații de volum, variații de temperatură între probă și o substanță inertă, căldură specifică, conductivitate termică, conductibilitate electrică, susceptibilitate magnetică, reactivitate chimică, variațiile proprietăților mecanice și optice etc.

În general, comportarea unui corp solid la variațiile de temperatură, poate fi studiată prin una sau mai multe din aceste tehnici instrumentale, fie separat, fie simultan. Progresele realizate în domeniul aparaturii au permis ca aceste determinări să se efectueze automat, în sensul că transformările care au loc în substanța supusă analizei pot fi înregistrate continuu, pe măsură ce substanța este încălzită sau răcită, cu o viteză programată. Fenomenele termice care iau naștere în aceste cazuri pot fi reacții chimice sau modificări fizice, însoțite de modificarea conținutului de căldură al substanței. Transformările termice care au loc, pot să fie cu consum de căldură și atunci iau naștere procese endoterme, sau cu cedare de căldură și atunci iau naștere procese exoterme. Aceste procese termice generează toate modificările, care apar în substanța supusă analizei și, de aceea, se impune în primul rînd cunoașterea acestor fenomene, ceea ce se poate realiza cu succes prin analiza termică diferențială.

În multe cazuri, transformările care au loc sînt însoțite și de modificări de greutate, modificări care se cercetează cu ajutorul termogravimetriei și al termogravimetriei derivate. Deci, se poate afirma, că aria de folosire practică a analizelor termice este destul de vastă și sînt puține procedee de analiză instrumentală, care se folosesc într-o gamă așa de variată, în cercetare și în producție. Cu puține excepții, aproape toate amestecurile fizice și combinațiile chimice, fie naturale, fie artificiale, suferă o serie de modificări în urma încălzirii sau răcirii și aceste modificări pot fi folosite ca puncte de plecare la determinări calitative și cantitative.

Deoarece pînă acum s-au ivit o serie de oscilații în ceea ce privește nomenclatura acestor metode, a etaloanelor pentru temperatură, precum și a felului de publicare a rezultatelor, autorul își permite să facă unele precizări, în bună parte desprinse din recomandările făcute de către ICTA (International Confederation of Thermal Analysis) la al III-a Congres de Analize Termice, (Davos-Elveția 23—28 august 1971).

NOMENCLATURĂ

ANALIZĂ TERMICĂ

Este un termen general, care cuprinde un grup de tehnici instrumentale, înrudite între ele, măsoară dependența parametrilor oricărei proprietăți fizice sau stabilitate chimică a unei substanțe față de temperatură.

METODE ASOCIATE CU SCHIMB DE GREUTATE

1. Metode statice

Determinarea izobarică a schimbului de greutate. În această grupă sînt cuprinse tehnicile instrumentale prin care se obține înregistrarea greutății unei substanțe în funcție de temperatură T, la o presiune parțial constantă a procesului sau a produșilor volatili. Înregistrarea procesului este curba de schimbare izobarică a greutății. Normal, această curbă se reprezintă grafic cu variația greutății pe ordonată, variațiile negative în jos, iar temperatura pe abscisă, crescînd de la stînga la dreapta.

Determinarea izotermă a schimbului de greutate. În această grupă sînt cuprinse tehnicile instrumentale prin care se obține înregistrarea greutății unei substanțe în timpul t la o temperatură constantă. Înregistrarea procesului este curba izotermă a schimbului de greutate. Normal, această curbă se reprezintă grafic, analog ca și precedenta, cu variațiile de greutate pe ordonată, timpul pe abscisă crescînd de la stînga la dreapta.

2. Metode dinamice

Termogravimetria — TG. În această grupă sînt cuprinse tehnicile instrumentale prin care greutatea unei substanțe, într-un mediu înconjurător dat, încălzit sau răcit în mod controlat, cu o viteză constantă, este înregistrată în funcție de timp sau temperatură: $m = f(t \text{ sau } T)$. Înregistrarea este curba termogravimetrică, sau, pe scurt, curba *TG*. Greutatea trebuie reprezentată pe ordonată, cu variațiile negative de masă în jos, iar pe abscisă, crescînd de la stînga la dreapta timpul sau temperatura.

În decursul anilor autorii au utilizat termenul de gravimetrie termică *GT*, deoarece ei presupun că este mai adecvat limbii române.

Termogravimetria derivată — TGD. În această grupă sînt cuprinse tehnicile instrumentale care indică prima derivată a curbei termogravimetrice, obținută pe cale experimentală, față de timp sau temperatură: $dm/dT = f(t \text{ sau } T)$. Înregistrarea este curba termogravimetriei derivate sau, pe scurt, curba *TGD*.
Derivata variațiilor în greutate trebuie reprezentată pe ordonată cu variațiile negative în jos, iar pe abscisă, timpul sau temperatura crescînd de la stînga la dreapta.

Din motivele arătate, autorii au întrebuințat, și în acest caz, termenul de gravimetrie termică derivată *GTD*.

METODE ASOCIATE CU SCHIMBARE DE ENERGIE

Analiza termică diferențială. Această grupă cuprinde tehnicile instrumentale de înregistrare a diferențelor de temperatură care apar între o substanță și un material termic inert, cînd cele două, substanță — material inert, sînt supuse la cantități identice de temperatură, într-un mediu încălzit sau răcit în proporție controlată. Înregistrarea este curba analizei termice diferențiale sau, pe scurt, curba *ATD*, în care diferența de temperatură ΔT se reprezintă pe ordonată cu fenomenele endotermice în jos și cele exotermice, în sus, iar pe abscisă timpul sau temperatura crescînd de la stînga la dreapta.

Este de menționat că această denumire este eronată, deoarece provoacă deseori o asociere cu noțiunea de diferențială cunoscută din matematică, cu care metoda nu are nimic comun. Cu ajutorul acestei metode se obține o înregistrare a diferenței de temperatură și, în acest caz, corect ar fi să se numească analiza termică de diferență, însă, întrucît termenul de analiză termică diferențială s-a consacrat, nu necesită schimbarea lui.

Analiza entalpică diferențială — AED. Această grupă cuprinde tehnicile instrumentale de înregistrare a energiei necesare pentru studierea diferenței de temperatură între o substanță și un material, raportat fie față de timp, fie față de temperatură, în timp ce cele două substanțe sînt supuse la regimuri de temperatură identice într-un mediu încălzit sau răcit, în proporție controlată. Înregistrarea este curba *AED*; ea reprezintă pe ordonată căldura însumată, aplicată pe unitatea de timp sau temperatură, iar pe abscisă timpul sau temperatura crescînd de la stînga la dreapta.

METODE ASOCIATE CU DEGAJARE DE PRODUSE VOLATILE—AGD

Aceste metode cuprind tehnicile instrumentale, cu ajutorul cărora se determină natura sursei de produși volatili sau de produși formați în timpul procesului termic.

METODE ASOCIATE CU SCHIMBĂRI DE DIMENSIUNI

Dilatometria și dilatometria diferențială. Aceste metode cuprind tehnicile instrumentale, cu ajutorul cărora se măsoară schimbările în dimensiune a unei substanțe în funcție de temperatură. Înregistrarea este curba dilatometrică simplă sau diferențială.

Tehnici multiple

Prin acestea, se înțelege o reunire a unor metode enumerate mai sus, într-un ansamblu instrumental unitar, care măsoară simultan, pe aceeași probă, în aceeași unitate de timp și în aceleași condiții de temperatură, fenomenele care apar ca urmare a acțiunii energiei termice asupra unei substanțe. De obicei, de cele mai multe ori sînt însumate într-un ansamblu unitar instalațiile instrumentale care dau curbele *TG*, *TGD* și *ATD*.

În tabela 1 sînt redate nomenclatura adoptată de către ICTA, precum și denumirile la care s-a renunțat.

Tabela 1

NOMENCLATURA ACCEPTATĂ ȘI TERMINOLOGIA RESPINSĂ DE CĂTRE ICTA LA CEL DE AL III-A CONGRES DE ANALIZE TERMICE; DAVOS-ELVEȚIA, 23–28 AUGUST 1971, DUPĂ C. DUVAL (1972)

Denumiri acceptate	Prescurtări acceptate	Denumiri la care s-a renunțat
Termen general: Analiză Termică	–	Termografie. Termoanaliză
Metode asociate a schimbului de greutate:		
1. Statice:		
Determinarea izobarică a schimbării greutății		
Determinarea izotermă a schimbării greutății		Analiza termogravimetrică izotermă
2. Dinamice:		Analiza termogravimetrică. Analiza termogravimetrică dinamică
Termogravimetrie	*TG*	
Termogravimetrie derivată	*TGD*	Analiza termogravimetrică derivată
Metode asociate cu schimb de energie:		
Analiza termică diferențială	*ATD*	Analiză termică. Analiză termică derivată,
Analiză entalpică diferențială	*AED*	Calorimetrie diferențială dinamică
Metode asociate cu degajare de produse volatile	*AGD*	Analiza termovaporimetrică
Metode asociate cu schimbări de dimensiune: Dilatometrie, Dilatometrie diferențială		
Tehnici multiple; simultane: *TG*, *TGD*, *ATD* etc.		Derivatografie. Derivatografie termică. Analiza termogravimetrică și termică diferențială

ETALOANE PENTRU TEMPERATURĂ

Deoarece în analizele termice temperatura la care au loc fenomenele termice se măsoară cu ajutorul termocuplelor, o problemă importantă este etalonarea acestora. Etalonarea se efectuează cu diferite substanţe pure, ale căror efecte termice, de obicei schimbări de fază, au loc întotdeauna la o temperatură bine definită.

Începînd din anul 1965, după Conferinţa de Analize Termice care a avut loc la Aberdeen, s-a creat un comitet de norme, sub conducerea lui H. G. Mc. Adie (Canada), care a avut ca prin obiectiv cercetarea şi selecţionarea tipurilor de substanţe, ce vor permite să se definească caracteristicile proprii fiecărui aparat, în vederea comportării sistematice a rezultatelor obţinute de diverşi experimentatori. Aceste etaloane de temperatură, în sensul larg al cuvîntului, au fost selecţionate dintr-un număr de circa 200 de substanţe propuse, selecţia avînd ca punct de plecare următoarele considerente:

— Stabilitatea chimică a substanţei: a nu se altera în timpul unei conservări chiar prelungite.

— Inerţia chimică a substanţelor: a nu reacţiona cu creuzetele sau cu locaşele pentru probe ale aparatelor, în domeniul de temperatură utilizat.

— Temperatura efectului termic de transformare trebuie caracterizată prin metodele de echilibru termodinamice.

— Substanţele întrebuinţate să nu necesite tratamente prealabile mecanice sau termice.

— Substanţele întrebuinţate să poată fi încălzite, atît în atmosferă ambiantă, cît şi în cea inertă, fără să dea efecte termice secundare.

— Dacă substanţele întrebuinţate dau şi alte efecte termice, care nu constituie efectul pentru etalonare, aceste efecte să aibă loc la temperaturi net diferite.

Tabela 2

VALORILE DE TEMPERATURĂ ALE SUBSTANŢELOR PROPUSE CA ETALOANE DE TEMPERATURĂ, ÎN COMPARAŢIE CU VALORILE DE TEMPERATURĂ INDICATE DE I B S*

Substanţa	Temperatura* de transformare	Viteza de încălzire	n	Temperatura la încălzire măsurată în punctele		
				A	B	D
KNO_3	127,7	a	36	128±4	128±4	134±5
		b	62	127±5	129±4	137±6
$KClO_4$	299,5	a	41	297±6	299±6	304±6
		b	62	298±5	300±5	309±6
Ag_2SO_4	412,0**	a	40	425±6	426±7	433±7
		b	67	424±8	429±6	438±6
SiO_2	573,0	a	39	567±7	572±5	575±5
		b	71	543±38	569±6	575±4
K_2SO_4	583,0	a	38	576±11	584±4	588±4
		b	66	558±29	583±4	589±5
K_2CrO_4	665,0	a	37	663±12	668±5	671±4
		b	59	657±14	668±5	674±5
$BaCO_3$	810,0	a	72	802±8	807±6	815±7
		b	41	800±7	809±4	819±8
$SrCO_3$	925,0	a	37	922±7	928±6	934±6
		b	57	921±10	928±6	938±7

* Valorile temperaturilor de transformare indicate de National Bureau of Standards, Washington D.C. 20234.

** După rezultatele înregistrate de ICTA, se pare că temperatura reală a Ag_2SO_4 este 430 ± 2°C şi cea indicată de IBS este eronată.

— Aceste substanţe întrebuinţate ca etaloane să fie ieftine şi uşor de obţinut într-un stadiu de înaltă puritate chimică.

În funcţie de aceste criterii, din substanţele propuse iniţial au fost reţinute doar opt, care au fost distribuite la 25 de laboratoare, în vederea corelării temperaturii de transformare a efectelor termice. Datele primite, ale căror valori sînt înscrise în tabela 2, indică, pentru fiecare substanţă, trei temperaturi; A, B şi D, măsurate în trei puncte diferite ale efectelor termice, conform punctelor A, B şi D redate în figura 1.

unde:

n este numărul de analize realizate pe ansamblu de laboratoarele participante la primul program lansat de ICTA.

a — date obţinute la viteza de încălzire inferioară la 4,9°C/minut,

b — date obţinute la viteze de încălzire superioare la 5,0°C/minut.

Cercetătorii laboratoarelor participante la acest program au încercat să facă şi o corelare a temperaturilor efectelor termice şi la răcirea substanţelor, după ce substanţele au suferit fenomenul termic respectiv, dar s-a ajuns la concluzia, ca pe baza datelor experimentale, etalonarea trebuie să se facă numai la încălzire, deoarece la răcire apar, la unele substanţe, fenomene de metastabilitate.

Din datele experimentale, înscrise în tabela 2, reiese că dispersarea valorilor de temperatură obţinute este mai mare pentru temperatura măsurată în punctul A, respectiv temperatura de începere a fenomenului termic, decît pentru punctele B şi D. Temperatura măsurată în punctul D, respectiv temperatura vîrfului efectului termic, care este cea mai des utilizată în analizele termice, pentru caracterizarea unui fenomen termic, este sistematic mai ridicată decît valorile indicate de IBS, pentru tranziţiile de fază respective. Valorile de temperatură indicate de IBS corespund, în mod frecvent, punctului B sau se situează între punctele B şi D.

Deşi fenomenele termice alese sînt, în general, nete şi determinările s-au efectuat în laboratoare cu o experienţă vastă în acest domeniu, apare totuşi

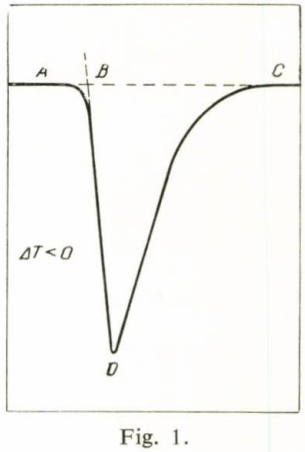


Fig. 1.

o dispersare a rezultatelor destul de ridicată. Valorile înscrise în tabela 2 se referă la primul program lansat de ICTA, un al doilea program a fost lansat ulterior, la care s-au mai adăugat încă două substanțe; indiu al cărui efect este la 157,0°C și staniu al cărui efect este la 231,9°C, dar din păcate nu se cunosc datele obținute.

RECOMANDĂRI PENTRU COMUNICAREA DATELOR

La analizele termice, incluzînd metode dinamice, este necesar ca toate datele experimentale să fie adăugate, pentru a face posibilă o judecată critică a rezultatelor. Uniformizarea datelor de cercetare și redare a rezultatelor este o necesitate absolut obligatorie, deoarece în multe publicații lipsesc însemnate informații experimentale. În această ordine de idei, următoarele recomandări se impun ca să însoțească lucrările publicate, aceasta cu speranța ca autorii și referenții să fie scutiți de unele confuzii în transmiterea datelor. Felul de a comunica asemenea detalii va fi, bineînțeles, în funcție de punctul de vedere și preferențial al autorilor, precum și al scopului pentru care se face publicarea lucrării. Deoarece există frecvente lucrări publicate, care se referă cu precădere la cele trei metode, *ATD*, *TG* și *TGD*, autorii se referă în cele ce urmează numai la aceste metode. Astfel, redarea curbelor *ATD*, *TG* și *TGD* trebuie să fie însoțite de următoarele informații.

— Indicarea tuturor substanțelor ca: proba de analizat, substanța termică inertă, eventual dacă proba de analizat a fost diluată cu substanță termică inertă. Aceste indicații se vor face cu nume definite, cu formule sau cu date apropiate asupra compoziției.

— Date asupra provenienței probei, date asupra tratamentelor preliminare, dacă s-au făcut, precum și puritatea chimică, pe cît este cunoscută.

— Valoarea medie a înregistrărilor pentru viteza de încălzire sau de răcire.

— Descrierea atmosferei de gaze din spațiul probei, în raport cu presiunea, compoziția și puritatea mediului ambiant din cuptor. Dacă este vorba de o atmosferă statică, de una generată de probă, sau de o atmosferă dinamică prin probă sau peste probă. De asemenea, dacă este necesar, trebuie să fie specificată și presiunea atmosferică înconjurătoare și umiditatea. Cînd se lucrează la altă presiune decît cea atmosferică, trebuie date indicații asupra metodelor de control a presiunii.

— Date asupra dimensiunii, materialului și a formei geometrice a locașului pentru probe, precum și metoda de umplere a acestui locaș cu proba.

— Scara abscisei pentru timp sau temperatură trebuie dată într-un loc stabilit. Timpul sau temperatura trebuie înregistrate în creștere de la stînga la dreapta.

— Date asupra metodei alese, prin care s-au identificat produsele intermediare și finale.

— Reproductibilitatea perfectă a curbelor termice originale, așa cum au fost redate de instalația instrumentală.

— Dacă este necesar, trebuie identificat fiecare efect termic și adăugate mijloacele de dovedire suplimentare.

Cînd se fac comunicări cu precădere asupra curbei *TG*, trebuie să se adauge, suplimentar, următoarele date:

— Proveniența și descrierea termobalanței, cu indicații asupra sensibilității, precum și amplasarea termocuplelor care redau măsurarea temperaturii.

— Date asupra greutății probei și scara variațiilor de greutate a ordonatei. Pot fi utilizate pe ordonată și alte scări, ca de exemplu, descompuneri parțiale sau variații ale compoziției moleculare, dar atunci trebuie specificată aceasta în mod detaliat.

Cînd se fac comunicări cu precădere asupra curbei *TGD*, trebuie să se adauge suplimentar următoarele date:

— Metoda de derivare, dacă este matematică sau curbele au fost obținute pe cale instrumentală; sistemul instrumental de derivare.

— Unitatea de măsură pe ordonată.

Cînd se fac comunicări cu precădere asupra curbei *ATD*, trebuie să se adauge suplimentar următoarele date:

— Greutatea probei și procentul de amestecare cu substanță inertă, dacă s-au făcut amestecuri.

— Proveniența aparaturii, geometria și materialul locașului pentru probe, felul și sistemul diferențial de termocuple.

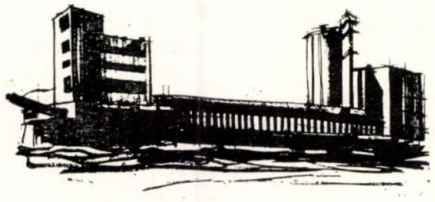
— Locul unde s-a măsurat temperatura: în probă, în substanță inertă sau în cuptor.

— Scara ordonatei trebuie să indice devierile de la linia de bază pe °C, redîndu-se în reprezentarea grafică mărimea liniară a unei unități de grad, ca de exemplu: 10 sau 100°C.

Dacă, totuși, se fac unele abateri de la recomandările redate mai sus, trebuie expuse cauzele pentru care s-au făcut aceste abateri.

Bibliografie

1. Mc. Adie, H. G. Thermal Analysis: Academic Press New York, **1**, 1969.
2. Mc. Adie, H. G. Thermochim Acta, **1**, 1970, p. 325.
3. Duval, C. Chimie Analytique, **54**, 1972, p. 132.
4. Harmelin, M. Chimie Analytique, **51**, 1969, p. 321.
5. Mackenzie, R. C. Talanta, **16**, 1969, p. 1227.
6. Todor, D. N. Analiza Termică a Mineralelor, Editura Tehnică, 1972.



I. Gănescu, Cs. Várhelyi şi C. Cireaşă

COMPLECŞI TIOCIANATO-CROMICI ÎN ANALIZA CHIMICĂ. XXI

O nouă metodă volumetrică de determinare a chininei şi chinidinei

Chinina şi chinidina sînt doi produşi farmaceutici cu acţiune antimalarică, ce se folosesc mai ales în asociere cu plasmochinul (derivat de 8-amino-chinoleină).

În lucrarea de faţă, autorii şi-au propus elaborarea unei metode de determinare volumetrică a acestor compuşi. Literatura de specialitate indică o serie de metode de determinare a chininei şi chinidinei: cromatografice [1—5], colorimetrice [6—7], spectrofotometrice [8—12], florometrice [13,14], volumetrice [15].

Extinzînd aplicarea combinaţiilor complexe la determinarea *n*-bazelor organice din produsele farmaceutice, s-au folosit, pentru determinarea chininei şi chinidinei, complecşi tiocianato-cromici de tipul sării Reinecke $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]\,H_2O$ şi analogii acesteia, de tipul $NH_4[Cr(NCS)_4(amină)_2]\,H_2O$ în care „amină" = anilină, benzilamină, *p*-anisidină etc.

Dintre toţi analogii Reinecke, obţinuţi de Gănescu şi Várhelyi [16], folosiţi pentru prima dată în chimia analitică ca reactivi, în lucrarea de faţă s-au utilizat numai aceia care conţin în sfera interioară de coordinaţie amine aromatice primare, ceilalţi fiind greu solubili în apă, sau soluţii hidroalcoolice.

Sarea Reinecke şi analogii săi formează combinaţii greu solubile cu alcaloizii şi alte *n*-baze eterociclice. Sărurile formate cu chinina şi chinidina sînt de forma: chininā $H_2[Cr(NCS)_4(anilină)_2]_2$, respectiv chinidină $H_2[Cr(NCS)_4(anilină)_2]_2$ sau chininā (chinidină) $H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$. Aceste combinaţii microcristaline, de culoare roşie-violacee, se obţin prin precipitarea clorhidraţilor respectivi cu o soluţie apoasă de sare Reinecke 3%, respectiv rhodanilat, soluţie hidroalcoolică de aceeaşi concentraţie. Datorită formulei de structură a chininei şi chinidinei, care conţine 2 atomi de azot protonizanţi, aceste combinaţii precipită cu reactivii folosiţi de autori ca direineckaţi, spre deosebire de alte *n*-baze organice, ca: stricnină, rivanol, atebrină, papaverină, care precipită ca monoreineckaţi [17].

Liteanu şi Rusu [18] au determinat, indirect, pe cale permanganometrică, o serie de cationi după precipitare, ca reineckaţi, de forma: $[Zn(NH_3)_4][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ respectiv $[Cd(NH_3)_4][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$.

Din clasa mare a reducătorilor faţă de $KMnO_4$, ionul SCN^- sau ionii complecşi, care conţin grupări SCN^-, prezintă o serie de avantaje:

— formează complecşi greu solubili;

— stoichiometria reacţiei de titrare este foarte avantajoasă, întrucît pentru un mol SCN^-, se consumă 6 echivalenţi de $KMnO_4$, conform reacţiei:

$$SCN^+ - 6e + 4H_2O = SO_4^{2-} + HCN + 7H^+,$$

respectiv,

$$5SCN^- + 6MnO_4^- + 13H^+ = 6Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 5HCN + 4H_2O \quad (1)$$

Determinarea permanganometrică a SCN^- se realizează uşor în mediu de HCl 1,5—2N şi în prezenţă de JCl [19]. Pentru indicarea punctului de echivalenţă se foloseşte CCl_4. În acest caz, indicarea sfîrşitului titrării are loc cu punct final extras şi fără consum de reactiv, deoarece au loc următoarele reacţii:

$$SCN^- + 6J^+ + 4H_2O = SO_4^{2-} + HCN + 3J_2 \quad (II)$$

(reacţie incompletă)

$$5J_2 + 2MnO_4^- + 16H^+ = 10J^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

(III), respectiv

$$15J_2 + 6MnO_4^- + 48H^+ = 30J^+ + 6Mn^{2+} + 24H_2O.$$

În decursul determinărilor efectuate, s-a căutat ca, la sfîrşitul titrării, concentraţia în HCl să rămînă de aproximativ 1,7N. În acest caz, volumul (în ml) de HCl cu $d = 1{,}19$ (care este de aproximativ 12,1N), necesar a fi adăugat unei probe, se calculează după formula:

$$V_{HCl} = \frac{1{,}7\,(V_{iniţial} + V_{KMnO_4})}{10{,}4}$$

Din studiul spectrofotometric în vizibil şi U V al reineckaţilor de chininā şi chinidină, ţinînd seama de absorbanţa A şi absorbtivitatea K, s-a reuşit să se determine greutatea moleculară a combinaţiilor respective, remarcînd o caracteristică comună: λ_{max} la diverşi reineckaţi ai compuşilor organici cu azot, studiaţi şi în alte cazuri anterioare, este aproximativ aceeaşi cu al reineckatului de amoniu (520—530 nm), respectiv (535—540 nm), în cazul rhodanilatului de amoniu. Aceste studii spectrale au condus la caracterul de mono- şi direineckat al combinaţiilor menţionate. Pentru determinarea lui M_d după relaţia:

$$M_d = \frac{g}{100} \cdot \frac{K}{A} 1.1000$$

în care g = 0,1 g reineckat la 100 ml soluție și l = 1 cm, relația de calcul a greutății moleculare devine:

$$M_d = \frac{K}{A}.$$

Pentru determinarea lui M_d, s-au preparat soluții ale reineckaților respectivi în etanol 95%. Comparînd valorile lui M_d experimental cu M_c calculat, autorii au stabilit că, atît chinina, cît și chinidina, au o structură de direineckat. În cazul reineckaților de amoniu de chinină și chinidină M_c = 962, iar M_d = 966. Pentru rhodanilat M_c = 1267,57, M_d = 1269.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Soluția de JCl, folosită ca indicator, s-a preparat astfel: se iau 1,75 g KJO_3 și 2,77 g KJ, care se dizolvă în 25 ml apă, într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă apoi 20 ml HCl concentrat, 1 ml CCl_4 și o soluție 0,025 N de KJO_3, pînă la semn. Reacția de formare a JCl este următoarea:

$$KJO_3 + 2KJ + 6HCl = 3JCl + 3KCl + 3H_2O \quad (IV)$$

Modul de lucru pentru prelucrarea precipitatelor de chinină $H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$, respectiv chinidină $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$

Soluția care conține 2—20 mg chinină, respectiv 5—15 mg chinidină, într-un volum de cel mult 20 ml, se introduce într-un pahar de 100 ml și se acidulează cu HCl pentru transformarea n-bazei în clorhidrat. În soluția astfel pregătită, se precipită clorhidratul n-bazei organice cu o soluție apoasă de 3% reineckat de amoniu, respectiv cu o soluție hidroalcoolică de rhodanilat de amoniu 3%. Precipitatul obținut se filtrează la trompă, printr-o hîrtie de filtru bandă albastră cu diametrul de 2—3 cm și, după aceea, se spală cu apă, pînă ce filtratul curge incolor.

Precipitatul, astfel obținut, este trecut cantitativ într-un pahar Berzelius de 250 ml, prin spălarea cantitativă a pîlniei cu 10 ml soluție 5% NaOH și 10 ml apă. Se fierbe pe sită la bec, pînă la dispariția culorii inițiale și apariția hidroxidului cromic de culoare verde.

Proba, astfel obținută, se răcește cu apă de la robinet și se adaugă cantitatea necesară de HCl (d = 1,19), calculată după relația amintită. Se adaugă apoi 5 ml CCl_4 și 10 picături soluție JCl. Se titrează cu o soluție 1N de $KMnO_4$ sub continuă agitare; către sfîrșitul titrării, se așteaptă 2—4 s după fiecare picătură de permanganat.

1 ml $KMnO_4$ 1N corespunde la 6,7561 mg chinină și, respectiv, la 6,7566 mg chinidină.

Rezultatele experimentale sînt trecute în tabelele 1 și 2.

Pentru a aprecia metoda utilizată, s-a recurs la un calcul statistic aplicat, în mod curent, în determinările analitice [20].

După acest calcul, valorile experimentale ale parametrului Student t_a și t_b sînt:

t_a este 0,003 și t_b = 0,17 pentru tabela 1 (A)

t_a = 0,230 și t_b = 2,20 pentru tabela 1 (B)

Tabela 1

DETERMINAREA VOLUMETRICĂ A CHININEI SUB FORMA: CHININĂ $H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ (A); ȘI CHININĂ $H_2[Cr(NCS)_4(ANILINĂ)_2]_2$ (B)

	A				B			
Nr. crt.	mg chinină luat	mg chinină găsit	Eroarea mg	Eroarea %	mg chinină găsit	Eroarea mg	Eroarea %	Observații
1	1,63	1,62	0,01	0,61	1,62	0,01	0,61	$\bar{x}$ = 4,9211
2	4,89	4,93	0,04	0,81	4,86	0,03	0,61	S^2 = 0,01005
3	8,15	8,17	0,02	0,24	8,16	0,01	0,12	$S_{\bar{x}}$ = 0,0316
4	11,41	11,49	0,08	0,70	11,47	0,06	0,52	σ^2 = 0,009044
5	16,34	16,35	0,01	0,06	16,35	0,01	0,06	ε = 0,03402
6	19,56	19,67	0,11	0,56	19,44	0,12	0,61	4,8039 <
								< 4,89 < 4,938

Fiecare rezultat este media a trei determinări.

Tabela 2

DETERMINAREA VOLUMETRICĂ A CHINIDINEI SUB FORMA: CHINIDINĂ $H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ (A); ȘI CHINIDINĂ $H_2[Cr(NCS)_4(ANILINĂ)_2]_2$ (B)

	A				B			
Nr. crt.	mg chinidină luat	mg chinidină găsit	Eroarea mg	Eroarea %	mg chinidină găsit	Eroarea mg	Eroarea %	Observații
1	5	5,07	0,07	1,4	5,05	0,05	1,01	$\bar{x}$ = 4,9956
2	7,5	7,5	0,00	0,00	7,48	0,02	0,28	S^2 = 0,00857
3	10,0	9,93	0,07	0,70	10,00	0,00	0,00	$S_{\bar{x}}$ = 0,02909
4	12,5	12,5	0,00	0,00	12,55	0,05	0,40	σ^2 = 0,007717
5	15,0	14,93	0,07	0,46	14,95	0,05	0,30	ε = 0,0384
								4,9080 < 5 <
								< 5,0563

Fiecare rezultat este media a trei determinări.

respectiv:

$t_a = 0{,}27$ şi $t_b = 0{,}35$ pentru tabela 2 (A)

t_a şi $t_b = 0{,}030$ şi t 0,619 pentru tabela 2 (B)

Comparînd aceste valori cu valoarea tabelară $t_{n-2,\alpha}$ în care n-2 este numărul gradelor de libertate şi α = probabilitatea de apariţie a unei abateri oarecare în procente, se constată că, în toate cazurile $t_a < t_{n-2,\alpha}$ şi $t_b < t_{n-2,\alpha}$, valoarea lui $t_{n-2,\alpha}$ în condiţiile de lucru este de 2,78 pentru tabela 1 şi, respectiv, 3,18, pentru tabela 2. Deci, cu probabilitatea de 95%, metoda nu este afectată de erori sistematice. Aceleaşi concluzii rămîn valabile şi pentru probabilitatea mai mare de 95%.

Pentru o mai bună apreciere a metodei utilizate, s-au efectuat cîte 10 determinări pe aceeaşi cantitate (4,89 mg chinină, respectiv 5 mg chinidină). Aceste rezultate interpretate statistic (cele din tabela 1A şi 2A) arată că pentru $P = 95\% \mid \bar{X} - A \mid < \varepsilon$ şi, deci, metoda este suficient de exactă.

Concluzii

Se descrie determinarea volumetrică a chininei şi chinidinei după prealabila precipitare sub formă de: chinină (chinidină) $H_2[Cr(NCS)_4\ (NH_3)_2]_2$ respectiv chinină (chinidină) $H_2[Cr(NCS)_4\ (anilină)_2]_2$, urmată de determinarea permanganometrică a ionilor SCN^- după ecuaţia (I).

Titrarea prezintă avantajul unui dublu viraj: decolorarea CCl_4 (oxidarea integrală J_2 la JCl), concomitent cu colorarea în roz a soluţiei apoase (exces de permanganat). Stoichiometria reacţiei este foarte avantajoasă, deoarece, pentru un mol de n-bază, se folosesc 4 echivalenţi de MnO_4. Metoda foloseşte reactivi uzuali, este suficient de exactă, motiv pentru care este indicată în analizele de serie ale laboratoarelor de analiză a medicamentelor.

Bibliografie

1. Kamp, W. Pharm. Weekblad., **100**, 1965, p. 321.
2. Braeckman, P., Severen, R. şi Moeseke, L. Deut. Apotheker Ztg. **5**, 1965, p. 1 211.
3. Ragazzi, E. şi Veronese, G. Michrchim Ichnoanal. Acta. **5**, 1965, p. 966.
4. Severen, R. J. Pharm. Belg. **17**, 1962, p. 40.
5. Suszko, A. şi Trzebny, W. Chem. Anal. (Warsaw). **9**, 1964, p. 1 103.
6. Kunakh, P., Kurinna, V. şi Michailenko. I. M. Farmatsevt. Zh. (Kiev). **19**, 1964, p. 60.
7. Nonclercq, M. şi Nys, J. C. Pharm. Belg. **17**, 1962, p. 241.
8. Guilimova, E. T. Aptechn. Delo. **14**, 1965, p. 31.
9. Kanhere, S. S., Shan, S. R. şi Bafna, L. S. Indian J. Chem. **3**, 1965, p. 251.
10. Pinyazhko, M. R. I. Farmatsevt Zh. (Kiev). **18**, 1964, p. 28. p. 1 320.
11. Volkova, I. A. şi Get'man. E.T. Ukr. Khim. Zh. **31**, 1965, p. 1 320.
12. French, N. W., J. Pharm. Sci. **54**, 1965, p. 1 133.
13. Pynyazhko, M. R. I. Farmatsevt Zh. (Kiev). **19**, 1964, p. 17.
14. Carlassare, M. Bull. Chim. Farm. **103**, 1964, p. 442.
15. Denoll, A. şi Cotthem, B. J. Pharm. Belg. **18**, 1963, p. 346.
16. Gănescu, I. Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. **12**, 1967, p. 103.
17. Gănescu, I., Popescu, A. şi Moise, M. Farmacia, Bucureşti, **18**, 1970, p. 633.
18. Liteanu, C. şi Rusu, V. Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. **10**, 1965, p. 99.
19. Desmukh, G. Z. anal. Chem. **142**, 1969, p. 275.
20. Jouden, W. J. Statistical Methods for Chemists. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1955.

◇◇◇◇

Al. Isaic-Maniu şi Gh. Constantin

Utilizarea metodei corelaţiei la studiul delitajului

Delitajul exprimă tendinţa pe care o prezintă săpunul, de a se înmuia şi de a forma o pastă moale în contact cu apa. Această caracteristică calitativă a săpunului, apreciată de consumatori, nu este inclusă încă în standardele de fabricaţie.

Ocupîndu-se de această caracteristică fizică a săpunului, revista „Parfumérie, Cosmétique, Savone" în numărul 11 din 1964 indică şi metodologia de determinare a delitajului: bare de săpun, dimensionate standard (45 × 40 × 10 mm), se cîntăresc şi se introduc în apă la o temperatură de 25°C, menţinîndu-se timp de 6 ore. Se extrag din baia de apă şi se rad apoi cu o spatulă neascuţită, îndepărtîndu-se partea înmuiată şi cîntărindu-se din nou săpunul. Greutatea părţii delitate se obţine prin diferenţă, ea exprimîndu-se procentual.

Experienţa a arătat că un procent de 35—45% după 6 ore poate fi considerat ca normal.

În continuare, sînt prezentate rezultatele analizării acestei caracteristici la săpunul tip „Cheia".

Pentru a determina factorii care influenţează delitajul, s-a făcut o analiză chimică complexă a săpunului după prima zi şi după 30 de zile de la fabricaţie, rezultatele acestor determinări fiind prezentate în tabela 1.

Dintr-o examinare sumară a valorilor, se constată o îmbunătăţire a valorii delitajului, în sensul scăderii sale, o dată cu trecerea timpului.

Dintre factorii care ar fi putut influenţa modificarea acestei caracteristici (de la 34,4 la 22,88), se evidenţiază: scăderea umidităţii (de la 29,2 la 17,6) şi creşterea conţinutului de grăsimi (de la 60,2 la 71%).

Este important să se stabilească cu precizie care este sensul exact al influenţelor celor 2 factori, cît şi să se exprime cantitativ legătura dintre ei. În acest scop, a fost folosită o metodă de statistică matema-

Tabela 1

Nr. crt.	Caracteristica determinată	Valorile caracteristicii		
		STAS	după o zi	după 30 zile
1	Alcalinitatea liberă (NaOH)	max. 0,5%	0,15	0,15
2	Indice de iod	max. 60	49,1	49,5
3	Grăsimi totale	60±2%	60,2	71,00
4	Titru	38—41°C	39°C	39°C
5	Colofoniu	max. 5%	4,4	4,8
6	Grăsimi nesaponificabile	max. 0,25%	0,22	0,22
7	Umiditate	max. 34%	29,2	17,6
8	Clorură de sodiu	max. 0,5	0,20	0,21
9	Substanţe organice nesaponificabile	max. 1%	0,93	0,94
10	Indice de saponificare	max. 200 mg.	208,70	208,75
11	Delitaj (media a 5 determinări)	—	34,4	22,88

Tabela 2

Nr. ordine	Y DELITAJ	$X^{(1)}$ GRĂSIMI	$X^{(2)}$ UMIDITATE	Nr. ordine	Y DELITAJ	$X^{(1)}$ GRĂSIMI	$X^{(2)}$ UMIDITATE
1	32,4	73,3	11,1	31	28,0	77,5	9,9
2	33,9	75,2	11,5	32	34,3	73,8	10,7
3	34,2	71,5	12,1	33	25,1	80,5	8,6
4	23,3	80,1	8,1	34	37,0	75,1	12,9
5	37,0	73,2	16,0	35	31,8	73,5	12,0
6	28,5	76,8	10,5	36	26,3	78,1	9,1
7	31,0	75,1	11,5	37	33,5	76,5	11,4
8	31,6	74,9	11,5	38	36,4	74,4	12,5
9	32,7	76,0	12,0	39	31,0	76,1	13,0
10	25,5	78,3	8,0	40	37,1	72,0	14,1
11	34,2	74,3	14,6	41	26,3	78,1	8,9
12	25,3	78,7	7,3	42	29,1	76,5	10,9
13	33,9	76,9	13,1	43	35,2	74,1	11,9
14	36,9	72,4	14,1	44	29,5	76,2	10,9
15	28,2	78,2	8,8	45	34,0	73,1	11,5
16	28,7	76,9	10,8	46	28,3	78,6	10,7
17	36,7	74,8	13,9	47	31,1	77,0	11,3
18	28,3	78,1	10,2	48	33,7	75,8	12,9
19	33,5	74,3	12,3	49	25,2	78,7	8,7
20	27,5	78,1	8,7	50	28,9	76,9	10,9
21	36,2	76,1	13,7	51	26,1	77,9	9,0
22	35,1	74,1	13,1	52	39,4	73,0	15,9
23	34,0	75,5	11,9	53	22,1	81,0	7,2
24	38,2	72,9	16,0	54	31,0	79,0	12,8
25	28,0	77,0	10,0	55	25,0	79,1	9,1
26	33,9	76,1	11,6	56	22,3	80,9	7,4
27	28,3	76,9	10,4	57	32,1	74,1	11,3
28	32,3	74,2	11,4	58	33,0	78,1	10,9
29	24,9	79,5	8,4	59	34,0	76,0	13,2
30	33,5	76,5	11,5	60	35,2	73,9	12,1

tică, metoda corelaţiei efectuîndu-se la tipul de săpun, 60 de determinări privind delitajul, conţinutul în grăsimi şi umiditatea. Rezultatele acestor determinări sînt prezentate în tabela 2. O primă posibilitate de evidenţiere a legăturii între caracteristici o constituie folosirea tabelelor de corelaţie, ce se prezintă sub forma unor serii de distribuţie bidimensionale.

Modul de grupare a valorilor în jurul diagonalei tabelei conduce la aprecierea existenţei unei legături între variabile, de tipul legăturii lineare atît între delitaj Y şi conţinutul în grăsimi $X^{(1)}$ (tabela 3), cît şi între delitaj şi umiditate $X^{(2)}$ (tabela 4).

Mai sugestivă şi, în acelaşi timp, mai precisă este, în acest caz, utilizarea procedeului grafic, care repre-

Tabela 3

Y DELITAJ \ GRĂSIMI $X^{(1)}$	71–73	73–75	75–77	77–79	79–81	TOTAL
22—25					5	5
25—28			1	8	1	10
28—31			8	4		12
31—34		7	10	1		18
34—37	2	8	2			12
37—40	3					3
TOTAL	5	15	21	13	6	60

Tabela 4

Y DELITAJ \ UMIDITATE $X^{(2)}$	7,8–8,5	8,5–10,0	10,0–11,5	11,5–13,0	13,0–14,5	14,5–16,0	TOTAL
22—25	4	1					5
25—28	2	8					10
28—31		1	9	2			12
31—34			10	6	2		18
34—37			1	5	4	2	12
37—40					1	2	3
TOTAL	6	10	20	13	7	4	60

zintă toate perechile de puncte $X^{(1)}$ Y, $X^{(2)}$ Y și $X^{(1)}$ $X^{(2)}$, obținîndu-se în acest mod *diagrama de distribuție*.

Se observă, de exemplu (fig. 1), că punctele se distribuie astfel încît valorile superioare și inferioare ale lui $X^{(1)}$ — conținutul în grăsimi, corespund valorii inferioare și, respectiv superioare ale delitajului Y.

Diagrama din figura 2 este construită pe baza datelor din tabela 4, ilustrînd legătura dintre delitaj Y și umiditate $X^{(2)}$.

Diagrama din figura 3 reprezintă legătura dintre cele 2 caracteristici independente.

Deosebit de sugestivă este utilizarea stereogramei, ce dă o imagine spațială a distribuției valorilor, suprafața obținîndu-se prin ridicarea în centrul fiecărei porțiuni din rețea a unei verticale proporționale cu frecvența corespunzătoare respectivului interval. În figura 4 este prezentată stereograma legăturii dintre delitaj și umiditate.

Procedeele grafice utilizate au ilustrat și au întărit ipoteza emisă în urma construirii tabelelor de corelație, privind linearitatea legăturii dintre caracteristicile considerate. Se pot verifica aceste concluzii, dacă se vor calcula și apoi se vor reprezenta grafic mediile condiționate $\bar{y}_x$, medii determinate cu relația (1).

$$\bar{y}_x = \frac{\sum_{i=1}^{60} y f_{yx}}{\sum_{i=1}^{60}}$$

unde:

$\bar{y}_x$ este media condiționată

$\bar{y}$ — mijlocul intervalului

f_{yx} — frecvențele perechilor de valori y_i, x_i.

În tabelele 5 și 6 sînt date valorile mediilor condiționate pentru cele două variabile independente.

Reprezentînd grafic perechile de valori (x_i y_x) și unind punctele obținute prin segmente de dreaptă, se obține curba de regresie a caracteristicii dependente Y față de caracteristica determinativă X.

Liniile obținute (fig. 5 și 6) nu reprezintă decît curbele experimentale, neînscrierea tuturor punctelor

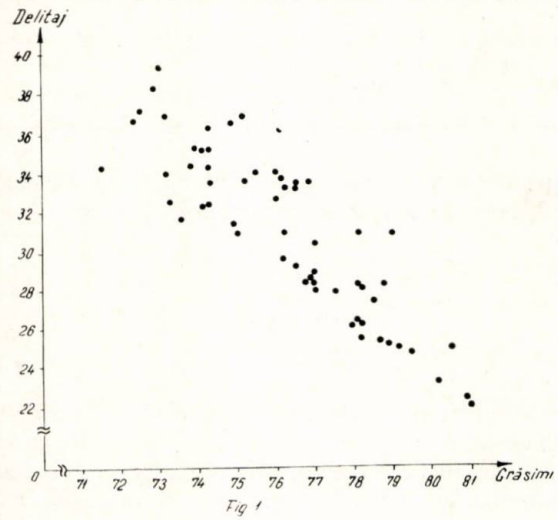


Fig. 1.

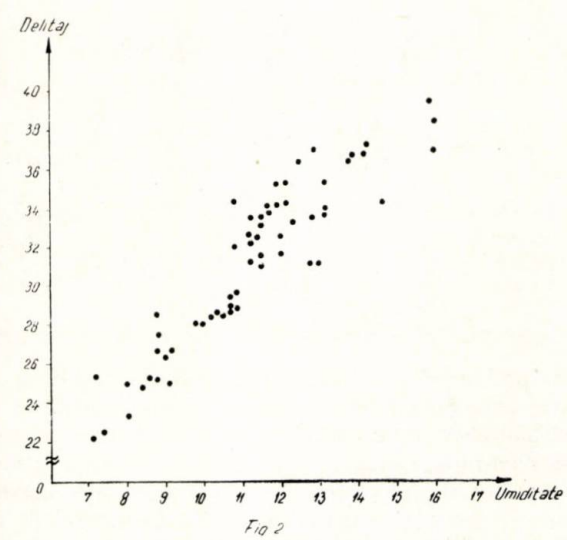


Fig. 2.

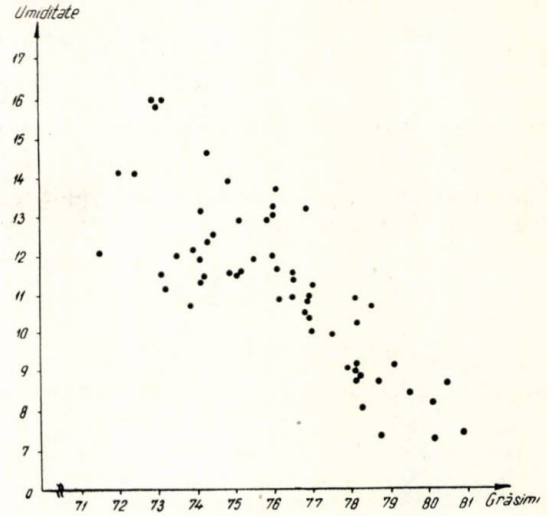


Fig. 3.

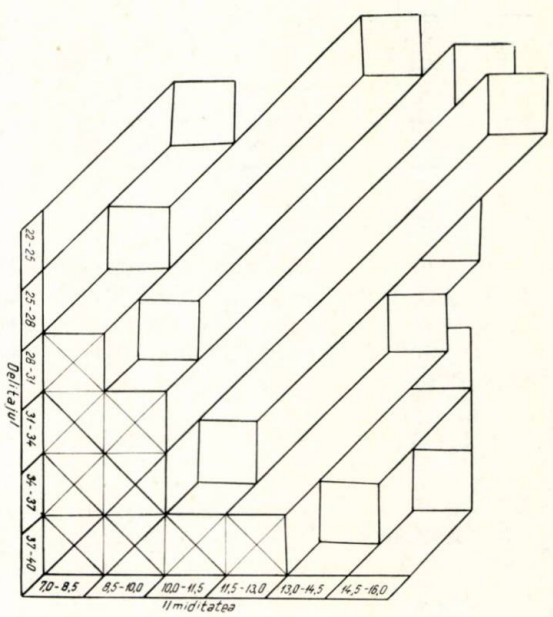


Fig. 4. Stereograma distribuţiei statistice din tabela nr. 4.

pe o linie dreaptă fiind rezultatul celorlalte influenţe neluate în calcul.

Înainte de a determina intensitatea corelaţiei dintre caracteristicile puse în evidenţă, este necesar a se stabili cu precizie expresia curbei de regresie — *ecuaţia de regresie*.

Pe baza considerentelor expuse, s-a apreciat că forma legăturii dintre variabile este forma liniei drepte (ecuaţia 2)

$$y = \alpha + \beta x \qquad (2)$$

Parametrii teoretici α şi β, necunoscuţi, vor fi înlocuiţi prin estimaţiile a şi b, linia de regresie teoretică fiind estimată prin cea experimentală:

$$\hat{y} = a + bx \qquad (3)$$

Pentru calculul parametrilor, se va folosi *metoda celor mai mici pătrate*, care constă în determinarea parametrilor, de o asemenea manieră, încît suma pătratelor abaterilor valorilor reale ale lui y faţă de valorile estimate $\hat{y}$ să fie minimă, adică:

$$S = \sum (y - \hat{y})^2 = \text{minim.}$$

Tabela 5

GRĂSIMI	71—73	73—75	75—77	77—79	79—81
$\bar{y}_x$	37,3	34,1	31,309	27,8804	24,00

Tabela 6

UMIDITATE	7,8—8,5	8,5—10,0	10,0—11,5	11,5—13,0	13,0—14,5	14,5—16
y_x	24,5	26,3	31,3	31,109	35,71	37,00

Înlocuind în această expresie $\hat{y} = a + bx$, se obține, după efectuarea calculelor, sistemul:

$$\begin{aligned} na + b\sum x &= \sum y \\ a\sum x + \sum b\,x^2 &= \sum xy \end{aligned} \qquad (4)$$

Din acest sistem, parametrii se vor determina astfel:

$$a = \frac{\begin{vmatrix} \sum y & \sum x \\ \sum xy & \sum x^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum x \\ \sum x & \sum x^2 \end{vmatrix}} = \frac{\sum y \sum x^2 - \sum x \sum xy}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2} \qquad (5)$$

$$b = \frac{\begin{vmatrix} n & \sum y \\ \sum x & \sum xy \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum x \\ \sum x & \sum x^2 \end{vmatrix}} = \frac{n\sum y - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2} \qquad (6)$$

Întrucît numărul observațiilor, în cazul de față, este relativ redus (60 analize), calculul este mult ușurat, dacă se va utiliza o tabelă centralizatoare (tabela 7). Efectuîndu-se calculele după schema arătată, se obține:

$\sum_{i=1}^{n} y_i = 1\,869{,}61$ $\qquad$ $\sum_{i=1}^{n} x_i^{(2)^2} = 7\,875{,}50$

$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(1)} = 4\,571{,}40$ $\qquad$ $\sum_{i=1}^{n} x_i^{(1)} \cdot y = 141\,948{,}82$

$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(2)} = 675{,}80$ $\qquad$ $\sum_{i=1}^{n} x_i^{(2)} \cdot y = 21\,552{,}10$

$\sum_{i=1}^{n} y_i^2 = 59\,359{,}55$ $\qquad$ $\sum_{i=1}^{n} x_i^{(1)} \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i^{(2)} = 51\,265{,}16$

$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(2)^2} = 348\,610{,}28$

Pentru determinarea parametrilor celor două linii de regresie, se utilizează aceste sume, care se înlocuiesc în relațiile 5 și 6, de unde se obține:

$$a^{(1)} = 151{,}0077, \quad b^{(1)} = -1{,}573$$

parametrii liniei de regresie a delitajului și conținutului în grăsimi și respectiv:

$a^{(2)} = 10{,}0557$ și $b^{(2)} = 1{,}8737$, parametrii ecuației de regresie a delitajului și conținutului de apă în săpun.

În același fel, se obțin și parametrii ecuației care exprimă legătura dintre cei doi parametri independenți: $a^{(3)} = 65{,}3859$, $b^{(3)} = -0{,}7103$. Conform ecuației 3, cele trei drepte au următoarele expresii:

$$\hat{y}_1 = 151{,}0077 - 1{,}573\ x$$

$$\hat{y}_2 = 10{,}0557 + 1{,}8737\ x$$

$$\hat{y}_3 = 65{,}3859 - 0{,}7103\ x$$

Coeficientul b, denumit coeficient de regresie (geometric, panta liniei drepte), indică măsura modificării variabilei dependente față de modificarea unitară a variabilei independente și sensul corelației, care este pozitiv, în cazul corelației directe, și negativ, în cazul corelației inverse.

În continuare, se evaluează mărimea intensității legăturii dintre caracteristicile urmărite, determinîndu-se *coeficientul de corelație* astfel:

$$r = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)}{\sqrt{\left[n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_1\right)^2\right]\left[n\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2\right]}} \qquad (7)$$

În cazul de față, se determină trei coeficienți de corelație:

$r_{yx^{(1)}}$ — între delitaj și conținutul în grăsimi;
$r_{yx^{(2)}}$ — între delitaj și umiditate;
$r_{x^{(1)}x^{(2)}}$ — între conținutul în grăsimi și cel în apă.

Înlocuind în relația (7) datele determinate în tabela 7, se va obține $r_{yx^{(1)}} = -0{,}8411$. Semnul negativ al coeficientului indică faptul că, la creșterea valorii variabilei independente ($X^{(1)}$ — conținutul în grăsimi), se produce o descreștere a valorii variabilei dependente (Y-delitajul). Valoarea destul de apropiată de unitate a coeficientului indică o legătură strînsă între cei doi parametri considerați.

Cel de al doilea coeficient $r_{yx^{(2)}}$ se obține plecînd tot de la relația (7), în care se înlocuiesc sumele corespunzătoare și se obține: $r_{yx^{(2)}} = 0{,}9162$.

Această valoare denotă existența unei legături deosebit de strînse între delitaj și conținutul de apă al săpunului, semnul pozitiv al coeficientului indicînd faptul că, la o creștere a conținutului de apă, valoarea delitajului se mărește.

Cel de al treilea coeficient $r_{x^{(1)}x^{(2)}}$ evidențiază legătura dintre factorii independenți și se obține, în același fel, rezultînd, în urma efectuării calculelor, că $r_{x^{(1)}x^{(2)}} = -0{,}7767$. Acest rezultat arată că între cele două caracteristici independente există o legătură suficient de strînsă; de asemenea sensul acesteia, — creșterea conținutului în grăsimi determinînd reducerea umidității.

Fiind o măsură statistică a legăturii, coeficienții de corelație, ca și alte măsuri statistice, sînt supuși fluctuațiilor de selecție.

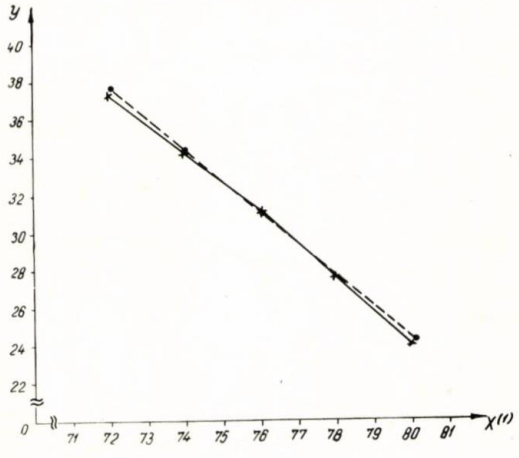


Fig. 5.

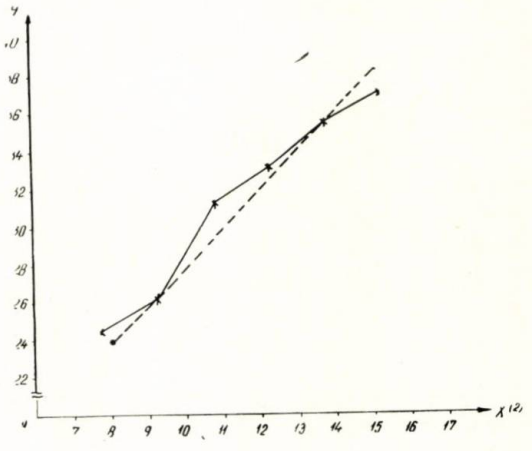


Fig. 6.

Cînd numărul unităţilor cercetate este mic, valorilor mici sau chiar mai mari ale lui r nu li se poate atribui o semnificaţie sigură, care să ateste existenţa unei corelaţii reale în populaţia observată. De exemplu: pentru N = 36, o valoare a lui $r = \pm 0{,}5$ poate fi considerată întîmplătoare, sau pentru N = 100 un $r = \pm 0{,}3$ poate fi atribuit unei fluctuaţii de selecţie.

În cazul considerat de autori, valorile coeficienţilor de corelaţie sînt suficient de ridicate, însă, datorită volumului relativ redus al datelor de selecţie (60 observaţii), se cere, pentru o mai bună siguranţă în interpretarea rezultatelor, *testarea valorii coeficienţilor de corelaţie*. Relaţia utilizată în acest test este:

$$r > z\ \sigma_r \tag{8}$$

unde: z este valoarea din funcţia lui Laplace, iar

$$\sigma_r = \frac{1-r^2}{\sqrt{n}} \tag{9}$$

Se consideră că s-au ales şi s-au inclus în calcule numai caracteristici corelate, iar coeficientul obţinut are o bază reală, numai atunci cînd modulul coeficientului de corelaţie r depăşeşte valoarea produsului $z\ \sigma_r$.

Primul coeficient de corelaţie calculat este $r_{yx}{}^{(1)} = -0{,}8411$. Se calculează, conform relaţiei 9 σ_r şi se obţine:

$$\sigma_{ryx}{}^{(1)} = 0{,}0377.$$

Pentru un nivel de semnificaţie $\alpha = 0{,}001$, reiese din tabelele funcţiei lui Laplace că $z_{0{,}001} = 3{,}29$. Deci:

$$3{,}29 \times 0{,}0377 = 0{,}1240.$$

Se compară: $|-0{,}8411| > 0{,}1240$, de unde se trage concluzia (cu o probabilitate de 99,9%) că legătura dintre delitaj Y şi conţinutul de grăsimi ($X^{(1)}$) nu este o legătură întîmplătoare.

Pentru al doilea coeficient $\sigma r_{yx^{(2)}} = 0{,}0207$, de unde $3{,}29 \times 0{,}0207 = 0{,}0681 < 0{,}9162$, deci, se conchide cu o probabilitate apropiată de certitudine ($\alpha = 0{,}001$), că legătura dintre delitaj şi conţinutul în apă ($X^{(2)}$) nu este o legătură întîmplătoare.

Pentru ultimul coeficient, se obţine $\sigma r_{yx^{(3)}} = 0{,}051$. Comparaţia arată că $|-0{,}7767| > 0{,}16779$, deci nici legătura dintre conţinutul în grăsimi şi cel în umiditate nu este întîmplătoare.

Tabela 7

Nr. crt.	y	$x^{(1)}$	$x^{(2)}$	$x^{(1)}y$	$x^{(2)}y$	$x^{(1)^2}$	$x^{(2)^2}$	y^2	Nr. crt.
1	y_1	$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	$x_1^{(1)} \cdot y_1$	$x_1^{(2)} \cdot y_1$	$x_1^{(1)^2}$	$x_1^{(2)^2}$	y_1^2	1
2	y_2	$x_2^{(1)}$	$x_2^{(2)}$	$x_2^{(1)} \cdot y_2$	$x_2^{(2)} \cdot y_2$	$x_2^{(1)^2}$	$x_2^{(2)^2}$	y_2^2	2
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
i	y_i	$x_i^{(1)}$	$x_i^{(2)}$	$x_i^{(1)} \cdot y_i$	$x_i^{(2)} \cdot y_i$	$x_i^{(1)^2}$	$x_i^{(2)^2}$	y_i^2	i
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
n	y_n	$x_n^{(1)}$	$x_n^{(2)}$	$x_n^{(1)} \cdot y_n$	$x_n^{(2)} \cdot y_n$	$x_n^{(1)^2}$	$x_n^{(2)^2}$	y_n^2	n
TOTAL	$\sum_{i=1}^{n} y_i$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(1)}$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(2)}$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(1)} y_i$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(2)} y_i$	$\sum_{i=1}^{n} x_n^{(1)^2}$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(2)^2}$	$\sum_{i=1}^{n} y_i^2$	TOTAL

Se poate evidenția, de asemenea, corelația dintre delitaj y și cele două caracteristici independente (conținutul în grăsimi și umiditate) acționînd simultan, corelație determinată plecînd de la coeficienții simpli de corelație, anterior determinați, cu ajutorul *coeficientului multiplu de corelație*.

Formula de calcul este:

$$R_{yx^{(1)}x^{(2)}} \sqrt{\frac{r^2yx^{(1)} + r^2xy^{(2)} - 2r_{yx^{(1)}} r_{yx^{(2)}} r_{x^{(1)}x^{(2)}}}{1 - r^2x^{(1)}x^{(2)}}} \qquad (10)$$

și se va obține, după efectuarea operațiilor, că:

$$R_{yx^{(1)}x^{(2)}} = 0{,}938.$$

Valoarea acestui coeficient depășește valoarea celui mai mare dintre coeficienții simpli de corelație, el sintetizînd influența simultană și cumulată a conținutului în grăsimi și a umidității asupra delitajului.

În continuare, se vor determina *coeficienții parțiali de corelație*, coeficienți care exprimă dependența dintre caracteristica rezultativă și fiecare din caracteristicile independente, excluzînd influența celorlalte caracteristici independente.

Relațiile de calcul utilizate sînt:

$$r_{yx^{(1)}x^{(2)}} = \frac{r_{yx^{(1)}} - r_{yx^{(2)}} \cdot r_{x^{(1)}x^{(2)}}}{\sqrt{(1 - r^2yx^{(2)})(1 - r^2x^{(1)}x^{(2)})}} \qquad (11)$$

$$r_{yx^{(1)}x^{(-)}} = \frac{r_{yx^{(2)}} - r_{yx^{(1)}} \cdot r_{x^{(1)}x^{(2)}}}{\sqrt{(1 - r^2yx^{(1)})(1 - r^2x^{(1)}x^{(2)})}} \qquad (12)$$

Efectuînd calculele, se obține:

$r_{yx^{(1)}x^{(2)}} = -0{,}51183$, mărime care indică dependența delitajului de conținutul în grăsimi cu excluderea influenței exercitate de umiditate și $r_{yx^{(2)}x^{(1)}} = 0{,}77086$, care ne arată influența umidității asupra valorii delitajului, fără a lua în considerare influența grăsimilor asupra caracteristicii rezultative.

Concluzii

Se remarcă existența unei legături deosebit de strînse între această caracteristică fizică (delitajul săpunului) și cei doi factori luați în calcul, conținutul în apă și grăsimi.

Exprimarea cantitativă a legăturii și influențelor celor doi factori se poate evidenția cu ajutorul statisticii matematice.

Pentru micșorarea valorii delitajului, în scopul ridicării calității săpunului, se poate acționa asupra fiecăruia din factorii independenți, întrucît ei sînt corelați între ei, sau simultan, asupra ambilor, în sensul îmbunătățirii valorii acestora — creșterea conținutului în grăsimi și reducerea procentului de umiditate. Delitajul poate fi îmbunătățit prin unele perfecționări aduse procesului tehnologic de fabricație, îmbunătățirea calității materiilor prime, introducerea tehnologiilor de prelucrare sub vid, totul în scopul omogenizării pastei și ridicării gradului de dezaerare.

Delitajul la săpun poate fi îmbunătățit și prin prelungirea duratei de păstrare a săpunului înainte de livrarea în comerț, metodă simplă, dar deosebit de eficientă.

Bibliografie

1. Băjan, A., Rev. de calcul și cibernetică economică, nr. 1, 1972, p.
2. Ciucu, G. și Craiu, V., Introducere în teoria probabilităților și statistica matematică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.
3. Glöck, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1971.
4. Mănescu, M. ș.a. Calcul economic Ed. Academiei, București, 1964.
5. Rancu, N., Tövissi, L., Statistica matematică cu aplicații în producție, Ed. Academiei, București, 1963.
6. Tintner, G. Mathématiques et statistiques pour les économistes, Dunod, Paris, 1964.
7. Yulle, G., Kendall, M., Introducere în teoria statisticii, ed. XIV cap. 9. Ed. științifică, București, 1969.

Grațiela Stănescu și Aurelia Soare

Determinarea spectrofotometrică în IR a conținutului în 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetat și 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol din 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetatul tehnic

2,4-Dinitro-6-sec-butilfenilacetatul, obținut prin acetilarea 2,4-dinitro-6-sec-butilfenolului, conține, alături de produsul principal, 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetat, o cantitate mică de impurități, constînd din 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol și anhidridă acetică.

Deoarece metodele chimice sau cromatografice pe strat subțire, indicate în literatură pentru stabilirea conținutului în substanță activă din 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetatul tehnic sînt greoaie sau duc la rezultate eronate, în cele ce urmează se descrie o metodă originală de dozare a 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetatului și 2,4-dinitro-6-sec-butilfenolului din 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetatul tehnic.

Principiul metodei

Metoda de dozare a 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetatului constă în măsurarea absorbanței benzii de la 1792 cm^{-1}, datorită vibrației de valență a legăturii C = O din gruparea esterică. Frecvența ridicată a

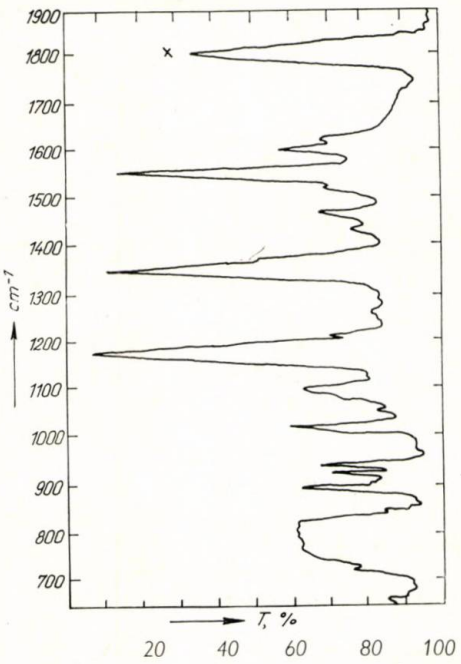


Fig. 1.

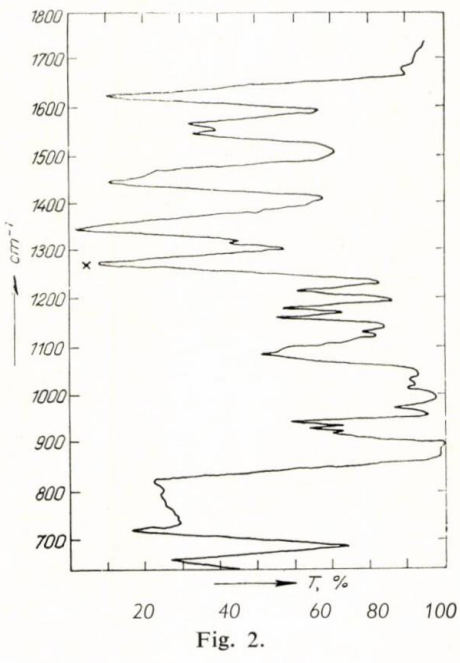


Fig. 2.

poziției acestei benzi poate fi pusă numai pe seama influenței grupei nitro din molecula compusului, prin analogie cu spectrele unor substanțe asemănătoare [1, 2], deoarece în acești compuși, în general, efectele inductive ale altor substituenți nu exercită o influență apreciabilă asupra constantei de forță a legăturii C=0.

Anhidrida acetică, prezentă în proporții mici, de pînă la 2%, în produs nu influențează determinarea, așa cum a rezultat în urma încercărilor efectuate.

Conținutul în 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol a fost stabilit pe baza măsurării absorbanței benzii de la 1270 cm^{-1}, atribuită vibrației OH de deformare din alcooli [3].

În figurile 1 și 2 sînt reprezentate spectrele infraroșii ale 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetatului și 2,4-dinitro-6-sec-butilfenolului, cu mențiunea benzilor de dozare.

Eroarea metodei

În scopul stabilirii erorii de dozare a 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetatului prin metoda propusă, au fost efectuate calculele statistice redate în tabela 1 [4].

Tabela 1

Nr. crt.	g substanță luată în lucru	%gr găsit la dozare	eroarea metodei față de medie
1	0,2692	94,42	+0,05
2	0,2510	94,86	+0,49
3	0,2526	93,90	—0,47
4	0,2514	94,47	+0,10
5	0,2515	94,20	+0,17

$\bar{X} = 94,47$ $\quad S = 0,3517$
$n = 5$ $\quad S_{\bar{x}} = 0,1585$
$\alpha = 0,95$ $\quad t_\alpha S_{\bar{x}} = 0,44$
$t = 2,776$

$A = 94,47 \pm 0,44$

Din datele cuprinse în tabela 1, rezultă că, pentru un nivel de probabilitate de 95%, cu un număr de determinări $n = 5$, calculat cu distribuția Student, intervalul de încredere pentru un $\bar{X} = 94,37$ este de $\pm$ 0,44.

Calc ulele statistice pentru stabilirea erorii de dozare a 2,4-dinitro-6-sec-butilfenolului sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	g substanță luată în lucru	%gr găsit la dozare	Éroarea metodei față de medie
1	1,0250	2,86	0,0
2	1,0136	3,01	+0,15
3	1,0528	2,75	—0,11
4	1,2136	2,90	+0,04
5	1,0785	2,81	—0,05

$\bar{X} = 2,86$ $\quad S = 0,12096$
$n = 5$ $\quad S_{\bar{x}} = 0,044$
$\alpha = 0,95$ $\quad t\alpha\ S_{\bar{x}} = 0,15$
$t = 2,776$

$A = 2,86 \pm 0,15$

Aparatură, mod de lucru

Ca aparatură, s-a utilizat spectrofotometrul de infraroșu UR10, Zeiss-Jena, prisma de clorură de sodiu. S-a lucrat în soluție de tetraclorură de carbon, de concentrație 2,5%, pentru dozarea 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetatului și 10% pentru dozarea 2,4-dinitro-6-sec-butilfenolului, aflat în proporții reduse. S-a utilizat cuva de grosime 0,015 cm KBr.

Condiții de înregistrare:

Interval de înregistrare folosit	1700—1850; 1200—1350 cm^{-1}
Prisma	NaCl
Programul de fantă	4
Viteza de înregistrare, cm^{-1}/min.	50
Timpul de înregistrare, s.	50
Intervalul de înregistrare mm/cm^{-1}	32
Amplificarea	6
Lățimea de bandă	2
Constanta de timp	1

A. Dozarea 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetatului

Pentru stabilirea absorbtivităților procentuale la 1792 cm^{-1} banda de dozare pentru 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetat, se cîntăresc, la balanța analitică, 0,25 g substanță, care se aduc la balon cotat de 10 cm^3 cu tetraclorură de carbon p.a. Soluția se introduce în cuva de 0,015 cm KBr și se înregistrează intervalul 1700—1850 cm^{-1}. Se măsoară absorbanța, cu metoda liniei de bază la 1792 cm^{-1}.

Cu ajutorul formulei (1), se calculează absorbtivitatea procentuală k_1:

$$A = k_1 c.d \qquad (1)$$

în care:

A este absorbanța măsurată la 1792 cm^{-1};
k_1 — absorbtivitatea procentuală;
c — concentrația în %gr. în 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetat;
d — grosimea cuvei în cm;

Calculul concentrației în 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetat din probele tehnice se efectuează în mod analog, introducînd în formula (1) absorbtivitatea procentuală k_1, determinată anterior.

B. Dozarea 2,4-dinitro-6-sec-butilfenolului

Pentru stabilirea concentrației în 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol, se procedează ca la punctul *A*, stabilind absorbtivitatea procentuală k_2 pe probe etalon de concentrație 10% în tetraclorură de carbon. Se înregistrează intervalul 1200—1350 cm^{-1} și se măsoară absorbanța la 1270 cm^{-1} cu ajutorul liniei de bază. Aplicînd formula (1), se obține valoarea lui k_2.

Calcul

Concentrația în 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetat și 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol din probele tehnice se obține în mod analog, utilizînd în calcul valorile lui k_1 și k_2, determinate anterior, respectiv la lungimile de undă 1792 și 1270 cm^{-1}.

Concluzii

S-a pus la punct o metodă spectrofotometrică în infraroșu de determinare a conținutului în 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetat și a 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol, aflat în proporții reduse din 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilacetatul tehnic. Din datele statistice prezentate, rezultă că eroarea metodei se încadrează în limitele erorilor metodelor fizico-chimice obișnuite.

Bibliografie

1. Bellamy, L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen CO. LTD — London; John Wiley Sons, Inc. New York, 1956.
2. Rasmussen, R. S., Journ. Amer. Chem. Soc. **71**, 1949, p. 1 073.
3. Rao, C. N. R., Chemical Application of Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York — London, 1963.
4. Crișan, I. A., „Statistica analizelor chimice" în Metode Fizice de Analiză în Chimia Analitică, C.D.I.C.P., București, **6**, 1970, p. 110.

✦✧✦✧✦✧✦

Monica Oltenașu și L. Sava

Studiu asupra comportării la iradiere a rășinilor schimbătoare de ioni de tip Vionit

III

Utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni în regenerarea combustibililor nucleari sau la purificarea și controlul *p*H-ului agentului de răcire la reactorii nucleari cere ca acestea să prezinte unele caracteristici importante, ca: înaltă selectivitate chimică, rezistență mecanică și chimică bună, rezistență la acțiunea radiațiilor ionizante.

După datele din literatură, circa 75% din producția mondială de uraniu se obține cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Tot prin acest procedeu, se rezolvă problema separării selective a unor izotopi radioactivi [1—4].

Începînd din anul 1957, metoda s-a extins și la decontaminarea apelor radioactive provenite din reactorii nucleari [5].

Bernhardt [6] a elaborat o serie de procedee interesante de decontaminare prin metoda filtrelor rapide.

În continuarea experimentărilor asupra rășinilor schimbătoare de ioni de fabricație românească, tip Vionit [7, 8], în această lucrare sînt prezentate rezultatele obținute la tratarea acestora cu soluții radioactive. Încercările de laborator prezintă interes, întrucît ilustrează posibilitățile de utilizare a acestor rășini în tehnica nucleară, în scopul reținerii radionuclizilor prin schimb ionic sau la decontaminarea apelor radioactive de diferite proveniențe.

Partea experimentală

Pentru a studia comportarea rășinilor de tip Vionit la iradiere internă cu soluții radioactive, s-a lucrat pe microcoloane, în care rășina a fost supusă unui schimb ionic cu ioni marcați.

După epuizarea rășinii, aceasta a fost regenerată cu reactivul adecvat. În acest fel, s-a urmărit rezistența

răşinii la mai multe cicluri de lucru. S-a măsurat radioactivitatea soluţiei eluate din coloană atît pentru operaţia de epuizare, cît şi pentru regenerare.

1. **Răşina Vionit CS-3**

S-a lucrat cu răşina adusă în forma H^+ gonflată, în volum de 1,5 cm^3 (aproximativ 1,0007 g răşină umedă) în coloană de ⌀ 7 mm.

Pentru epuizare, s-a utilizat o soluţie de $^{60}Co(NO_3)_2$ cu radioactivitate de 0,0078 mCi/ml = 78 μCi/10 ml.

Ionul activ ^{60}Co, emiţător de cuante gama, a avut o concentraţie în soluţie de 0,001218 g/ml. Debitul de alimentare cu soluţie a fost de 2 ml/min. Efluentul, cules în probe de cîte 10 ml, a fost supus măsurătorilor de radioactivitate, pentru a urmări străpungerea coloanei. După epuizarea coloanei, s-a făcut spălarea şi regenerarea acesteia cu o soluţie de HCl 1 N, după care s-a măsurat radioactivitatea în efluent. După regenerare, răşina a fost spălată, afînată în coloană, după care s-a început un nou ciclu. S-au efectuat patru cicluri epuizare-regenerare.

2. **Răşina Vionit AT-1**

Răşina în forma OH^- la un volum de 1,8 cm^3 în stare gonflată (aproximativ 1,0005 g răşină umedă) a fost trecută într-o coloană cu ⌀ 6,5 mm.

Pentru epuizare, s-a utilizat o soluţie de $Na_2H^{32}PO_4$, marcată cu ^{32}P emiţător de radiaţii beta, de radioactivitate 0,1775 mCi/ml = 1775 uCi/10 ml, cu un conţinut de fosfor de 0,00112 g/ml. Debitul soluţiei de epuizare a fost de 2 ml/min. Regenerarea răşinii din coloană s-a făcut cu soluţie de NaOH 1 N. Modul de lucru a fost similar cu cel descris la punctul 1.

3. **Răşina Vionit AS-1**

S-a procedat similar ca în cazul răşinii Vionit AT-1 (pct. 2). Pentru experiment, s-a folosit o coloană umplută cu 1,7 cm^3 răşină gonflată, în forma OH^- (aproximativ 1,0006 g răşină umedă).

4. **Deionizarea apei provenite din reactor pe răşinile de tip Vionit**

În scopul urmăririi comportării răşinilor în condiţii dinamice, s-a lucrat în paralel cu două coloane de sticlă, una umplută cu Vionit CS-3 × 8 forma H^+, cu un volum umed de 30 cm^3 şi cealaltă cu AT-1 × 8 forma OH^-, cu un volum umed de 27 cm^3. Ca influent, s-a utilizat apă provenită din reactor cu radioactivităţi cuprinse între 4000 şi 23000 imp/min, ceea ce corespunde la 9—40 Ci/ml. Radioactivitatea apei variază de la o zi la alta, în funcţie de puterea la care lucrează reactorul şi este dată de izotopii: ^{24}Na, ^{22}Na, ^{51}Cr, ^{60}Co, ^{59}Fe, ^{36}Cl, ce pot acţiona puternic asupra răşinii. Coloanele s-au tratat separat la un debit constant de 3 cm^3/min fiecare. Prin coloana cu CS-3 s-au trecut 60 l apă contaminată, iar prin coloana cu AT-1 numai 49 l. La măsurători de radioactivitate s-a constatat că apa introdusă cu radioactivităţi mari la ieşire din coloană, prezenta valori apropiate de fondul camerii. În final, deşi nu s-a produs străpungerea coloanelor (constituienţii din apă fiind în concentraţii mici), s-au înregistrat scăderi în capacitatea totală de schimb a răşinii. Astfel, pentru Vionit CS-3, capacitatea iniţială de 4,98 m val/g a scăzut la 4,97 m val/g, iar pentru răşina AT-1, capacitatea totală iniţială de 3,96 m val/g a scăzut la 3,8 m val/g.

Aceste scăderi sînt neesenţiale şi arată buna funcţionare şi rezistenţa acestor tipuri de răşini, cînd sînt utilizate în decontaminarea apelor.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Rezultatele experimentale au fost prezentate în diagrame η — V, în care:

η este nivelul sau gradul de epuizare-regenerare al răşinii la un moment dat;

V — volumul de soluţie radioactivă trecut prin coloană, pe gram de răşină umedă (ml soluţie/g răşină umedă).

Pentru calculul lui η s-a folosit expresia:

$$\eta = \frac{A^\circ - A}{A^\circ}$$

unde:

A° este radioactivitatea iniţială a apei exprimată în μCi/10 ml;

A — radioactivitatea în eluat, la momentul cînd prin coloană au trecut V ml soluţie/g răşină umedă. Se exprimă în μCi/10 ml.

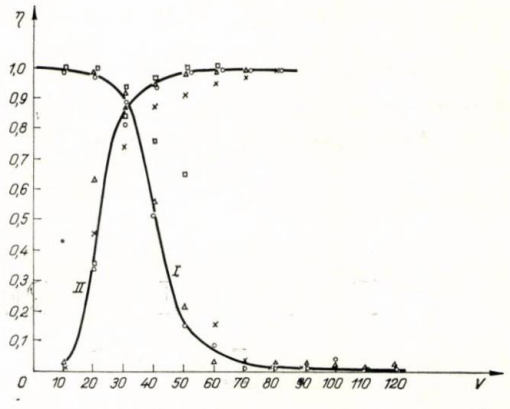


Fig. 1. Curbele de epuizare-regenerare pentru cationit puternic acid Vionit CS-3 în contact cu o soluţie radioactivă cu Å = 78 μCi/10 ml.

Concentraţia soluţiei pentru epuizare $^{60}Co(NO_3)_2$ = 0,001218 g/ml; concentraţia soluţiei pentru regenerare HCl 1 N.

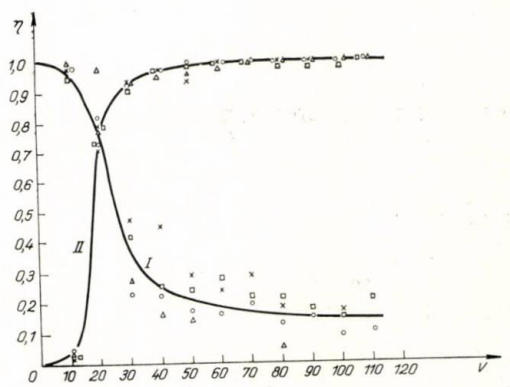


Fig. 2. Curbele de epuizare-regenerare pentru anionitul puternic bazic Vionit AT-1 în contact cu soluţia radioactivă cu Å = 1775 μCi/10 ml.

Concentraţia soluţiei pentru epuizare $^{32}PO_4HNa_2$ = 0,00112 g/ml; concentraţia soluţiei pentru regenerare NaOH 1 N.

Din analiza acestor date, rezultă: Datele obținute în cele patru cicluri epuizare-regenerare au fost reproductibile pentru toate rășinile. Punctele experimentale s-au suprapus în mod satisfăcător. Acest lucru demonstrează o bună rezistență funcțională a rășinii utilizate la un număr mare de cicluri. Rezultatele obținute pentru rășina Vionit CS-3 se pot urmări pe figura 1. În urma operațiilor amintite, rășina a avut o bună comportare, nu s-au observat schimbări de structură (fisuri, spargeri de granule) sau de culoare. În cazul rășinii Vionit AT-1 (fig. 2), s-a observat o mică schimbare de culoare de la galben la brun-verzui, după ciclul III de funcționare. Pentru rășina Vionit AS-1, rezultatele se pot urmări pe figura 3. Capacitatea utilă a rășinii este bună pentru CS-3, scade la AT-1 și lipsește la AS-1 (fig. 1, 2, 3). Pentru rășinile CS-3 și AT-1, curbele nivelelor de regenerare se află în interiorul curbelor de epuizare, ceea ce demonstrează o ușurință în regenerare a acestora.

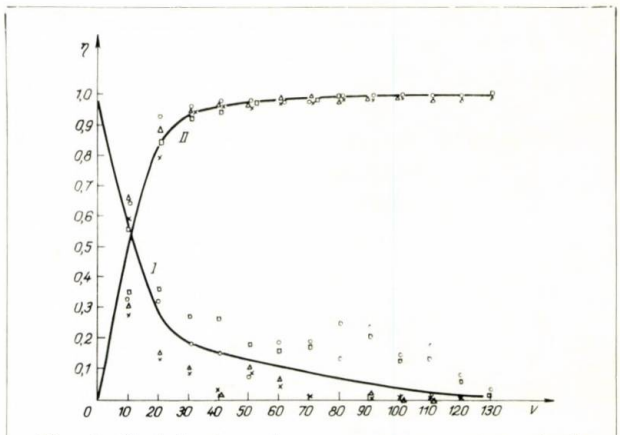


Fig. 3. Curbele de epuizare-regenerare pentru anionitul slab bazic Vionit AS-1 în contact cu o soluție radioactivă cu Å = 1775 μCi/10 ml.

Concentrația soluției pentru epuizare $^{32}PO_4HNa_2 = 0{,}00112$ g/ml; concentrația soluției pentru regenerare NaOH 1 N.

Concluzii

1. Rășinile Vionit CS-3 și AT-1 prezintă o bună stabilitate în timp la radiații.

2. Din rezultatele prezentate în această lucrare, confruntate cu cele prezentate anterior [7, 8], se confirmă o similitudine în proprietăți cu produsele similare străine.

3. Rezultatele obținute dau siguranța necesară pentru o încercare a rășinilor de tip Vionit la scară pilot sau semiindustrială, în instalații ce lucrează pentru purificări de ape radioactive.

Bibliografie

1. Carr, J. Chem. Eng. Mining. Rev., **49**, nr. 11, 1957, p. 52.
2. Kaia, A. J. Nucl. Sci. Techn., **4**, 1967, p. 289.
3. Ranzen, F. V., Vedesceva, T. S. Radiochimia, **9**, 1967, p. 612.
4. * * * Brev. S.U.A. 3399030 aug. 1968.
5. Bernhardt, H. Jahrbuch vom Wasser, **31**, 1964, p. 85–107.
6. Oltenaşu, M. şi Sava, L. Rev. Chim., **24**, nr. 10, 1972, p. 254.
7. Oltenaşu, M. şi Knall, H. Rev. Chim., **25**, nr. 5, 1972, p. 374.

C. Manoliu, Elisabeta Bulac, C. Jijovici și Cornelia Ciobanu

DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE OXID DE NICHEL DINTR-UN CATALIZATOR DE NICHEL-OXID DE NICHEL PE SUPORT DE SILICAT

Controlul analitic al catalizatorului de nichel-oxid de nichel, depus pe un suport pe bază de silicați, necesită atît cunoașterea conținutului total în nichel, cît și, în special, cantitatea de nichel aflată sub formă de oxizi. Cercetarea pastilei de catalizatori prin difracție cu raze X poate da informații asupra raportului de nichel-oxid de nichel, de asemenea, cercetarea cu ajutorul spectrofotometriei în infraroșu. Dar în ambele cazuri se obțin erori analitice relative de ordinul a $\pm 20\%$, valori cu totul inacceptabile pentru caracterizarea catalizatorului.

Este, de asemenea, posibilă determinarea conținutului de oxizi de nichel cu ajutorul spectroscopiei atomice de emisie [1, 2, 3], care permite un control cu erori ce pot atinge ± 8—10%, întrucîtva mai acceptabile, dar necesită o aparatură specială, ca, de exemplu, un generator de arc, care să poată debita un curent de 40 Amp., lucru greu de întîlnit la echipamentele standard.

De aceea, recurgîndu-se la un procedeu chimic cît de simplu, s-a dovedit că se pot obține rezultate satisfăcătoare, eroarea medie relativă oscilînd în jurul valorilor de $\pm 5\%$.

Procedeul se bazează pe faptul că, în anumite condiții, oxidul de nichel poate fi solubilizat cantitativ în hidroxid de amoniu [4]. Trebuie arătat, însă, că toate operațiile se fac în atmosferă inertă de azot lipsit de oxigen.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

A avut ca scop să determine atît condițiile de solubilizare cantitativă a oxidului de nichel, cît și să se stabilească gradul de dizolvare eventuală a nichelului metalic.

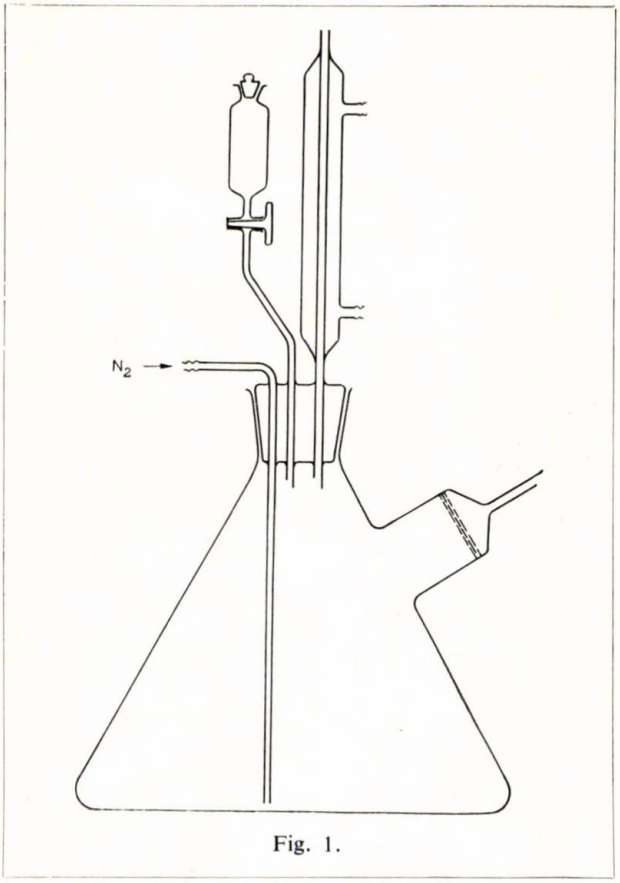


Fig. 1.

Astfel, experimental, s-a stabilit că oxidul de nichel obţinut la prepararea catalizatorului poate fi solubilizat cantitativ, la presiune atmosferică, în hidroxid de amoniu concentrat şi clorură de amoniu în exces, în atmosferă de azot.

S-a stabilit că 0,500 g oxid de nichel se dizolvă total în timp de 10 min la fierbere uşoară, într-un amestec format din 25 cm^3 hidroxid de amoniu concentrat, 25 cm^3 apă distilată şi 5 g clorură de amoniu.

Pentru a stabili eventuala solubilitate a nichelului metalic, s-a lucrat în aceleaşi condiţii ca mai sus, folosind atît pulbere de nichel redus, cît şi nichel Raney proaspăt activat, prelungindu-se timpul de fierbere la 1 oră. În soluţia clară, astfel obţinută, nu s-a putut identifica prezenţa ionului de nichel [5].

Această experienţă a dovedit că este posibilă separarea oxidului de nichel de nichelul metalic, pe baza diferenţelor de solubilizare în hidroxid de amoniu, în atmosferă inertă*.

Reactivii şi aparatura folosită:

— apă distilată purjată 1/2 oră cu azot înainte de folosire;
— hidroxid de amoniu p.a.;
— clorură de amoniu p.a.;
— azot pur (cu conţinut max. de 0,2—0,3% O_2 în vol.);
— mojar de agat;
— fiolă de cîntărire cu şlif de dimensiuni micro;
— dry-box pentru lucru în atmosferă inertă;
— instalaţie de solubilizare a oxidului de nichel, formată dintr-un balon conic de 500 cm^3, prevăzut cu pîlnie de separare cu robinet de 50 cm^3, refrigerent ascendent, tub de barbotare pentru azot prevăzut cu agitator electromagnetic.

Modul de lucru

Circa 0,3—0,6 g probă de catalizator ca atare (pastila întreagă este inactivată la suprafaţă) se introduce într-un dry-box, se purjează cu azot şi, după eliminarea totală a aerului, se supune unei mojarări cît mai fine, cu ajutorul unui mojar de agat. Pulberea fină obţinută se introduce într-o fiolă de cîntărire, tarată în prealabil la o balanţă analitică. Se închide bine şi se scoate din dry-box, recîntărindu-se cu o precizie de $\pm 0{,}0002$ g.

Se pregăteşte aparatul pentru solubilizarea oxidului de nichel, introducînd prin tubul de barbotare azot timp de 5 min, se introduc 25 cm^3 apă distilată, proaspăt purjată cu azot şi 5 g de clorură de amoniu. Se continuă purjarea cu azot.

În pîlnia de separare, se introduc 25 cm^3 de hidroxid de amoniu concentrat. Se introduce fiola în vasul aparatului, se mai purjează 5 min, apoi, prin scuturare energică a instalaţiei, se provoacă deschiderea fiolei. Se începe încălzirea şi agitarea magnetică, introducîndu-se hidroxidul de amoniu, astfel încît, atunci cînd soluţia a început să fiarbă, întreaga cantitate de amoniac să se afle în vas. Se menţine la fierbere uşoară şi sub agitare timp de 10 min. Se opreşte încălzirea, mărind debitul de azot. După răcire, se filtrează printr-un filtru de sticlă cu frită G4 sub curent de azot şi se spală conţinutul vasului pe filtru de 3—4 ori, cu cîte 5—10 cm^3 apă distilată proaspăt purjată cu azot.

Filtratul amoniacal şi apele de spălare reunite se acidulează cu acid clorhidric, soluţia limpede obţinută se trece cantitativ într-un balon cotat de 250 cm^3, se completează la semn cu apă (Soluţia nu mai trebuie ferită de contactul cu aerul).

Soluţia clară, astfel obţinută, serveşte la determinarea conţinutului de nichel din oxidul de nichel dizolvat, printr-una din metodele curent folosite (gravimetric, complexometric sau prin absorbţie atomică)*.

Determinarea complexometrică a nichelului

Deoarece solubilizarea s-a făcut prin procedee chimice, s-a ales pentru dozarea nichelului metoda complexometrică [6], ca fiind cea mai simplă în acest caz.

Reactivi necesari:

— soluţie de complexon III 0,01 M;
— hidroxid de amoniu conc. p.a.;
— murexid indicator (amestec de 1 g murexid + 100 g ClNa).

* *Observaţii*: prezenţa aerului poate produce oxidarea nichelului activ şi acesta trece, parţial, în soluţia de hidroxid de amoniu-clorură de amoniu, dar incomplet, şi mult mai greu decît oxidul de nichel.

* *Observaţii:* pe o altă probă se determină conţinutul total de nichel din catalizator prin solubilizare în amestec de acid fluorhidric şi azotic, pentru a îndepărta siliciul.

Tabela 1

1	2	3	4	5	6	Nr. probei
34,99	32,50	28,82	48,24	39,06	36,37	NiO % găsit la fiecare determinare
34,04	32,46	32,34	47,60	41,35	35,55	
34,70	31,94	29,84	48,83	42,87	35,66	
35,88	28,87	30,86	46,07	44,59	35,59	
33,08	30,70	30,26	45,81	—	32,12	
			44,76			
34,538	31,295	30,424	46,885	41,96	35,05	NiO % valoare medie

Modul de lucru

Din soluția de 250 cm³ obținută la solubilizarea oxidului de nichel, se pipetează o cotă-parte, astfel încît să nu conțină mai mult de 15 mg nichel, se aduce într-un vas de titrare, se adaugă apă distilată la un volum de circa 100 cm³, se adaugă 20—30 cm³ hidroxid de amoniu concentrat, încît *p*H-ul soluției să fie 11. Se adaugă 0,2—0,4 g murexid indicator. Se titrează cu soluția de complexon 0,01M, pînă în apropierea punctului de viraj. Se mai adaugă 10 cm³ de hidroxid de amoniu și se continuă titrarea pînă la virajul culorii de la galben la violet.

1 cm³ soluție complexon III 0,01 M corespunde la 0,0005869 g Ni.

Rezultate și discuții

Metoda de lucru descrisă este destul de simplă, accesibilă, ușor de realizat și permite să se obțină rezultate suficient de bune. În acest scop, în tabela 1, sînt redate rezultatele experimentale obținute la analiza a 6 probe de catalizatori.

Datele din tabela 1 au folosit la calcularea erorilor relative. Astfel, la 4 probe, eroarea medie relativă a oscilat între ±3,50% și ±6,08%. De aceea se poate afirma că eroarea medie relativă a metodei se situează în jurul valorii de ±5%.

Astfel, din proba 1 rezultă o abatere medie calculată de ±0,48, de unde rezultă o eroare relativă de ±3,86%.

La proba a 2-a, rezultă o abatere medie calculată de ±0,687, de unde rezultă o eroare relativă de ±6,08% (cea mai mare, de altfel, realizată). La proba a 3-a rezultă o abatere medie de ±0,58, de unde rezultă o eroare relativă de ±5,29%.

La proba a 4-a rezultă o abatere medie calculată de ±0,64, de unde rezultă o eroare relativă de ±3,50 și așa mai departe.

De regulă, erorile sînt mari acolo unde purjarea cu azot a fost mai defectuos făcută; este destul de dificilă această operație și pînă la separarea nichelului metalic de oxidul de nichel, atmosfera trebuie să fie lipsită de oxigen, altfel se obține o trecere parțială a nichelului activ în soluție, ceea ce aduce după sine modificări nedorite în rezultatul analizei.

Bibliografie

1. Fassel, V A. și Coetzinger, J. M., Spectrochim. Acta., **21**, 1965, p. 289.
2. Chapet, M. și Savarit, J. N., Analyt. Chim. Acta., **31**, 1964. p. 563.
3. Fessel, V. A. și Taberling, B. T., Spectrochim. Acta., **2**, 1956, p. 201.
4. Tranev, Bondin și Khrenova, Chem. Abstr., **45**, 2807, 1951, din Paul Pascal **XVII** p. 651.
5. Liteanu, C., Chimie analitică cantitativă, Ed. didactică și pedagogică, 1969, p. 607.
6. Lacroix, Y., Analyse chimique-interpretation des résultats par le calcul statistique, Masson et. Cie. Ed. Paris, 1962, p. 5—7.

BREVET nr. 54.122

Dosar nr. 60.405
Data înregistrării: 01.07.1969
Data publicării: 10.05.1972

C.I.B.: B olj, 11/12
Cl.: 12 g, 4/01
C.Z.U.: 66.097.3

Procedeu de depunere a materialelor platinice pe suporturi poroase

Autori: chim. **Victor Bucur**
ing. **Eugenia Georgescu**
chim. **Teodora Mazăre**
ing. **Ioan Ghejan**
ing. **Traian Filotti**
chim. **Constantin Niculescu**
chim. **Matei Băsceanu**
ing. **Marian Mușoiu**

Titular: Institutul de cercetări și proiectări pentru prelucrarea țițeiului — Ploiești

Invenția se referă la un procedeu de depunere a metalelor platinice pe suporturi poroase, în vederea obținerii de catalizatori.

Catalizatorii de metale platinice pe suporturi poroase au o largă întrebuințare în procesele de conversie ale hidrocarburilor, fiind caracterizați printr-o activitate înaltă, o selectivitate bună și o durată mare de funcționare.

La obținerea acestui tip de catalizatori, activitatea este determinată și de modul de distribuire a metalului în granula de catalizator. Astfel, este necesar să nu existe diferență de concentrație a metalului platinic între interiorul și exteriorul granulei, care ar face ca suprafața catalizatorului să prezinte activități și selectivitate redusă; în plus, aglomerarea metalului platinic preferențial pe unele porțiuni ale suprafeței, ar accelera sinterizarea acestuia în timpul utilizării industriale.

Procedeul descris în invenție realizează condițiile de mai sus, prin contractarea suportului granulat și activat termic, constituit din gama — sau ε alumină, cu o soluție apoasă de acid carbonic la saturație, la temperatură de 10 — 50°C și presiune atmosferică. Peste acest amestec se adaugă treptat o soluție apoasă conținînd un compus al unui metal platinic, ca, de exemplu, acid hexacloroplatinic. Saturația acidului carbonic în soluție este asigurată prin barbotare continuă de bioxid de carbon, iar granulele suport sînt menținute în acest mediu cîteva ore. Astfel se realizează reținerea totală a metalului platinic și dispersarea acestuia pe suprafața suportului. În tot cursul operațiilor soluția este în continuă reciclare.

Perspectivele industriei Germane de lacuri

În anul 1972 producția totală de lacuri, vopsele și diluanți a Republicii Federale Germania a înregistrat față de anul precedent o creștere cantitativă de circa 7,6% și o creștere valorică de circa 6,4%. Analizînd situația pe trimestre rezultă următoarea imagine:

Producția cantitativă, t			Producția valorică, mii DM		
1971	1972	±%	1971	1972	±%
1 181 884	1 271 482	+7,6	2 723 173	2 897 764	+6,4

O analiză a situației industriei de lacuri bazată numai pe cifrele globale poate conduce, însă, la concluzii eronate. Fiind o ramură cu un pronunțat caracter de industrie secundară, industria de lacuri depinde de situația pieții acelor produse industriale, pentru a căror finisare și protecție superficială sînt necesare produsele ei. Într-o asemenea analiză capitolul lacurilor de uz gospodăresc poate fi neglijat, dat fiind ponderea lui restrînsă.

Într-o analiză pe sectoare este necesar să se țină cont în primul rînd de lacurile de dispersie, care în 1972 au reprezentat nu mai puțin de 45% din producția totală, abstracție făcînd de diluanții aferenți. Sub aspect valoric ponderea lor este însă mai restrînsă, dar se ridică, totuși, la 24,1%. În anul 1971 cifrele echivalente au fost de 42,8% și 22,6%. Analizînd situația numai în acest sector se constată că lacurile de dispersie au marcat în 1972 o creștere cantitativă de 14,5% față de anul 1971, în timp ce creșterea înregistrată în 1971 față de 1970 a fost de 15,8%. Sub aspect valoric creșterea a fost de numai 13,3% și reflectă, în pofida creșterii cantitative, o descreștere a prețurilor medii. În anul 1971 creșterea valorică de 17% depășise, ca valoare absolută, creșterea cantitativă de 15,8%. O privire sumară asupra prețurilor medii calculate indică pentru 1972 o scădere de circa 1,0%.

Dat fiind importanța sectorului lacurilor de dispersie pentru producția globală a industriei de lacuri, se impune analiza cîtorva aspecte suplimentare. Domeniul principal de desfacere și utilizare a acestor materiale este sectorul de finisări (vopsiri), care a înregistrat un indice de creștere ceva mai mare decît media pe sectorul de construcții, caracterizată în ansamblu printr-o ușoară descreștere. Lucrările de finisare la construcțiile începute în 1970, care au contribuit în 1972 la o creștere a indicelui în sectorul principal al construcțiilor supraterane, s-au reflectat favorabil asupra gradului de ocupare în sectorul de vopsiri ca și asupra cererii de lacuri de dispersie. Evoluția prețului lacurilor de dispersie se prezintă însă mai puțin favorabil. După ce în 1971, după o perioadă de descreștere a prețurilor, apăruse o tendință inversă, anul 1972, s-a caracterizat din nou printr-o scădere a prețului mediu, care s-a cifrat cu puțin peste prețul mediu al anului 1972. Astfel, speranțele reînviate în baza realizărilor din 1971, nu s-au mai adeverit. Statisticile oficiale de producție nu redau ponderea lacurilor de dispersie ieftine dar, o dată cu restrîngerea în continuare a producției de lacuri de calitate superioară, este de așteptat o nouă descreștere a prețului mediu. Este posibil ca scăderea prețurilor în 1972, să se fi datorat gradului de concurență de pe piața lacurilor de dispersie, amploarea intervenției acestui factor nu rezultă însă cu certitudine din statistica oficială.

Pe de altă parte este de semnalat o creștere îngrijorătoare a tuturor cheltuielilor, și aceasta nu numai în domeniul lacurilor de dispersie, ci și în întreaga industrie de lacuri. În fiecare primăvară se procedează cu regularitate la rezilierea contractelor tarifare vechi și la încheierea unor contracte noi care pot fi considerate ca avantajoase dacă, alături de cheltuielile sociale și cheltuielile indirecte pe salarii nu solicită întreprinderea decît cu o cifră mărită cu un singur ordin de mărime. La aceasta se adaugă creșterea cheltuielilor pentru ambalaje, transport, asigurări și alte categorii de cheltuieli generale. În ultima vreme trebuie să se țină seama și de creșterile importante ale prețurilor materiilor prime, care modifică întreaga structură a prețului de cost.

Creșterea cheltuielilor, care prin esența lor sînt progresive trebuie, însă, privite, la nivelul atins la ora actuală, drept ceea ce sînt: un indiciu al inflației progresive. Nu se mai poate vorbi despre o creștere dependentă de conjunctură a cheltuielilor cu perspectiva unei stabilizări sau chiar a unei regresiuni într-un timp previzibil. Realitatea inflației ar trebui să încinte conducerile responsabile, în special cele din industria de lacuri adînc implicate în lupta de concurență la o revizie radicală a modului de gîndire. Activitatea de gospodărire în timpurile caracterizate printr-o rapidă scădere a puterii de cumpărare trebuie să se desprindă de gîndirea bazată pe valori nominale și să treacă pe o gîndire esențială, și anume pe calculații bazate pe cheltuielile și prețurile de achiziție din viitor.

ALTE PRODUSE

Domeniul lacurilor propriu-zise, care reprezintă circa 52,3% din producția totală a sectorului (fără diluanți) a înregistrat o creștere a producției de 3,0%. Această cifră oglindește evoluția de conjunctură a producției nete industriale a R.F.G., a cărei curbă a marcat în 1972 o creștere ușoară, după relativa stagnare din 1971. În interiorul domeniului dezvoltarea diferitelor sorturi de lacuri a evoluat diferit. Creșterea de producție la așanumitele lacuri de apă, care sînt livrate aproape în exclusivitate industriei de automobile, nu a fost decît de 0,5%, corespunzătoare creșterii neînsemnate înregistrate de industria de automobile a R.F.G. Cea mai importantă grupă sub aspect cantitativ — grupa lacurilor pe bază de rășini alchidice — a marcat o creștere cantitativă de 1,7% și o creștere valorică de 3,9%, ceea ce corespunde unei îmbunătățiri a prețului mediu cu 2,2%. O creștere sensibilă de 7,6% s-a înregistrat la lacurile de rășini sintetice, lipsite de ulei, aceasta reflectă deplasarea structurii în favoarea acestor materiale. Cea mai mare rată de creștere au prezentat-o nitrolacurile de 8,6% ceea ce este perfect explicabil sub aspectul conjuncturii favorabile din industria de prelucrare a lemnului și, în special, din industria de mobilă. Din nefericire, pe această piață puternic concurență, creșterea valorică nu a putut ține pasul cu creșterea cantitativă, prețurile medii calculate cu 2,9% mai mici decît cele din anul 1971, după ce mai marcaseră o dată o scădere identică, față de perioada precedentă.

În ceea ce privește comerțul exterior cu lacuri, vopsele și diluanți în anul de raportare nu au avut loc modificări structurale demne de relevat. Exportul a reprezentat circa 7,1% din producția internă și a crescut față de 1971, la fel ca și producția, cu 8%.

În anul în curs vor trebui acceptate pierderi grele de beneficii, ca urmare a parităților flotante a monedelor și rămîne de văzut dacă prin această cotă de export a industriei germane de lacuri nu va avea de suferit.

Importurile nu au crescut în 1971 decît cu 3,8% și se ridică la 2,9% din producția internă. În 1971 creșterea importului față de anul anterior fusese de 30%, ceea ce contribuise la creșterea ponderii importului față de producția internă de la 2,4 la 3%.

În lumina situației generale perspectivele de desfacere ale industriei de lacuri sînt în următoarele cîteva luni favorabile sub aspectul cantității. Sub aspectul prețurilor, industria de lacuri va trebui să reînnoiască tratativele cu clienții săi pentru a compensa importanta creștere a costurilor în toate compartimentele. Desigur că, în final, și în interesul industriilor consumatoare, ca, de exemplu, industria de lacuri și vopsele, să-și poată continua lucrările de cercetare și dezvoltare la nivelul uzual.

Dr. EDELTRUD BIERMANN

✧ ✧ ✧ ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI ✧ ✧ ✧

Iniţiative ale chimiştilor din Borzeşti

Iniţiativa „Din aceeaşi cantitate de materie primă mai multe produse finite" a găsit un teren fertil şi în rîndul chimiştilor de pe platforma industrială Borzeşti. Chiar de la începutul anului, în toate secţiile de producţie din cele trei mari uzine s-a pornit o largă acţiune de mobilizare a tuturor forţelor, în vederea diminuării consumurilor specifice de materii prime. În instalaţii, secţii şi sectoare au fost constituite colective alcătuite din peste 500 de specialişti care au studiat la faţa locului posibilităţile de economisire a materiilor prime şi a materialelor, propunînd măsuri tehnice şi organizatorice corespunzătoare. Pentru atragerea tuturor muncitorilor la această acţiune, a fost iniţiată o testare-concurs la care au luat parte circa 10 000 de chimişti, care au făcut propuneri şi sugestii, vizînd îmbunătăţirea şi perfecţionarea tehnologiilor de fabricaţie. Marea majoritate a acestora au şi fost traduse în fapte. Astfel, prin îmbunătăţirea procesului de polimerizare la instalaţia de cauciuc sintetic s-a asigurat o mai bună omogenizare a produsului neozon, ceea ce a dus la obţinerea unei economii anuale de neozon, în valoare de 1,2 mil. lei. Tot aici, au fost aduse o serie de îmbunătăţiri la rectificarea α-metilstirenului şi a butadienei, care au asigurat mărirea gradului de conversie la monomer, măsuri care s-au materializat într-o economie de 72 t monomer. De asemenea, prin montarea unor utilaje suplimentare la instalaţiile de fabricaţie a izopropilbenzenului s-a reuşit să se obţină un coeficient mărit de recuperare a polialchilbenzenului, realizîndu-se prin aceasta o economie de benzen în valoare de 800 000 lei. Ca urmare a montării unor răcitoare suplimentare şi a îmbunătăţirii sistemului de colectare a benzenului, şi la instalaţia de fabricare a hexacloranului s-a obţinut o economie de benzen în valoare de 300 000 lei. Perfecţionări şi îmbunătăţiri asemănătoare au fost aduse şi instalaţiilor pentru fabricarea perclorvinilului, a acidului monocloracetic, a polistirenului etc.

Cercetarea în sprijinul dezvoltării petrochimiei

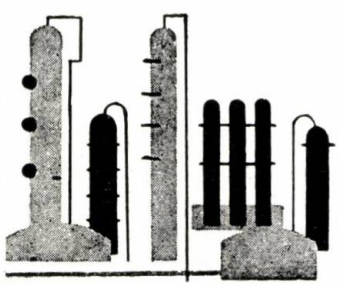
Planul de cercetare pe anul 1974, la Institutul PETROCHIM — Ploieşti, cuprinde un număr de teme în studiu, la fază pilot sau experimentări semiindustriale şi alte cercetări în fază de laborator. Temele noi cuprinse în plan se referă la elaborarea tehnologiei noi pentru monomeri, pentru valorificarea unor produse importante din fracţiunile petroliere, a unor produse secundare care vor rezulta în cantităţi mari la instalaţii, introducerea în anumite procese industrializate a unor produse româneşti. Temele noi propuse în planul pe anul 1974 se înscriu în prevederile planului de perspectivă al industriei noastre petrochimice pînă în anul 1990. Atenţia specialiştilor institutului se îndreaptă, îndeosebi, spre elaborarea unor noi procese tehnologice care să poată fi rapid industrializate.

Producţia proprie de utilaje în sprijinul dezvoltării industriei chimice

Faţă de ultimii 4 ani, volumul de investiţii al Intreprinderii de utilaj chimic—Făgăraş a înregistrat o creştere de 3—5 ori. O bună parte dintre noile obiective sînt prevăzute să intre în funcţiune în acest an. A şi fost dată în exploatare noua instalaţie de poliesteri armaţi cu fibre de sticlă. Activitatea de investiţii este consacrată dezvoltării capacităţii la secţia de utilaje şi piese de schimb din oţeluri carbon şi inoxidabile pentru industria chimică, producţia de pompe antiacide, armături.
De remarcat faptul că în ultimul timp această întreprindere a livrat utilaje, unele realizate pentru prima dată în ţară. Astfel, pentru „TERAPIA"—Cluj au fost realizate coloane de fracţionare şi extracţie, aparate de distilare, conducte antiacide. Întreprinderea „SINTEZA"—Oradea a primit instalaţia pentru halogenul de alchil, coloanele de distilare şi reactoarele emailate de 3 000 şi 6 000 l. Pentru Fabrica de antibiotice din Iaşi au fost livrate utilaje produse în premieră pe ţară: fermentatoare de 100 şi 163 m^3 din oţel inoxidabil şi răcitoare cu aripioare din cupru. Unităţile chimice din Rm. Vîlcea vor fi dotate cu autoclave de polimerizare de 20 m^3 din oţel placat, construite pentru prima dată în România. Utilajele cu marca IUCF sînt prezente şi la noua instalaţie de auxiliari textili de la Intreprinderea chimică — Rîşnov, la noile unităţi de la CFS—Iaşi, la instalaţia dibutox şi anilină de la Combinatul chimic—Făgăraş.

La oraşul Victoria : 1974 an jubiliar

Pentru realizarea obiectivelor înainte de termen, colectivul Combinatului chimic din oraşul Victoria îşi va depăşi anul acesta angajamentele peste cota maximă la producţia marfă cu 5 mil. lei, concretizată în 30 t nitroceluloze pigmentate, 1 000 t azotat de amoniu tehnic, 50 t materiale plastice, 50 t răşini furanice, 40 t utilaje tehnologice. Anul viitor va marca pentru chimiştii din oraşul Victoria două importante evenimente: 25 de ani de la intrarea în funcţiune a primei instalaţii şi sărbătorirea a 20 de ani de viaţă urbană.
În anul 1974 la această modernă unitate a industriei noastre chimice se vor obţine peste 70 de produse, printre care răşini sintetice, materiale plastice şi metanol, mult solicitate pe piaţa mondială. În anul viitor, producţia de metanol se va dubla. Se prevede totodată ca şi exportul să se dubleze.



RECENZII

F. A. COTTON şi G. WILKINSON: **ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY (Chimie anorganică avansată)** ediţia a 3-a John Wiley & Sons Ltd, Londra 1972, 1145 + XXI p. format 230 × 155 mm.

Manualul de chimie anorganică al lui F. A. Cotton şi G. Wilkinson, binecunoscut în literatura de specialitate engleză şi germană (ediţia a 2-a a fost tradusă în limba germană) a apărut recent într-o nouă ediţie — a 3-a — revăzută şi completată.

Lucrarea cuprinde trei părţi.

Partea I se referă la noţiuni de teorie generală, simetrie şi structură; solide ionice; natura legăturii chimice, stereochimia şi legăturile în compuşii elementelor netranziţionale.

Partea a II-a se referă la chimia elementelor netranziţionale: hidrogen; elementele grupei I (Li, Na, K, Rb, Cs); beriliu şi elementele grupei a II-a (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra); bor; elementele grupei a III-a (Al, Ga, In, Tl); carbon, elementele grupei a IV-a (Si, Ge, Sn, Pb); azot, elementele grupei a V-a (P, As, Sb, Bi); oxigen, elementele grupei a VI-a (S, Se, Te, Po); elementele grupei a VII-a (F, Cl, Br, J, At); gazele nobile, zinc, cadmiu şi mercur.

Partea a III-a se referă la chimia elementelor tranziţionale: introducere la elemente tranziţionale; structura electronică a complecşilor metalelor tranziţionale; complecşi clasici, complecşi ai unor liganzi şi acceptori π (acid π); compuşi organo-metalici ai unor metale tranziţionale; compuşi organo-metalici în reacţii catalitice omogene; elementele primei serii tranziţionale; elementele celor de a doua şi a treia serie tranziţionale; lantanide scandiu şi ytriu; actinide.

Sub formă de anexă sînt prezentate diagramele unor nivele de energie.

Trebuie remarcate aspectele teoretice moderne cuprinse în primele capitole, corespunzătoare însemnătăţii crescînde a concepţiilor sterice, proprietăţilor de simetrie ale compuşilor anorganici, consideraţiilor asupra stării solide, teoriilor cu privire la legăturile şi stereochimia elementelor s şi p etc.

Se observă că, prezentarea elementelor în partea a II-a a lucrării se face pe grupe, în ordinea completării învelişurilor electronice cu elcatronul distinctiv. La grupele elementelor netranziţionale, la care primul element din grupă are o comportare mai deosebită de omologii săi din grupă, acest element este studiat aparte. Studiul elementelor tranziţionale se face, însă, pe serii.

Revizuirea lucrării, în vederea prezentării noii ediţii, a fost făcută cu intenţia de a elimina un material mai elementar — presupus cunoscut din alte lucrări — şi de a accentua şi a încorpora aspecte noi cu privire la: proprietăţile de simetrie moleculară, structuri de clatraţi şi poliedrice de coordinare; fluxionalitate şi nerigiditate stereochimică.

De asemenea, în această ediţie a fost inclus un capitol cu privire la cataliza omogenă prin complecşi ai unor metale cu valenţă mică, a fost accentuată biochimia anorganică a fierului, cobaltului şi a altor metale; au fost trataţi, în mod detaliat, complecşii cu CO, CNR, N_2, O_2 şi NO ca liganzi, s-au prezentat discuţii mai aprofundate cu privire la legătura metal-metal şi la compuşii de incluziune cu metale etc. Chimia descriptivă a fost rescrisă şi adusă la zi pe baza literaturii existente pînă la mijlocul anului 1971.

Deşi manualul este destinat studenţilor avansaţi în chimie, el prezintă deosebit interes şi pentru chimiştii care lucrează în producţie şi laboratoare, fie ca lucrare de documentare, fie pentru împrospătarea şi modernizarea cunoştinţelor lor. Valoarea lui este ridicată şi prin volumul mare de referinţe bibliografice: monografii şi articole.

Asupra lucrării **„Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of I-Transformation"** (Evaluarea cantitativă a spectrogramelor cu ajutorul transformării I) a autorilor Tibor Török şi Károly Zimmer, apărută în editura Akadémiai Kiadó, Budapesta.

Analiza spectrală de emisie utilizează, încă destul de frecvent, ca sistem de înregistare a spectrelor, plăcile fotografice. De asemenea spectrogramele de raze X pot fi obţinute utilizînd filmul fotografic.

Aceste sisteme de înregistrare fotografică suferă de faptul că dependenţa dintre înnegrirea receptorului fotografic şi logaritmul intensităţii radiaţiei incidente pe acesta nu este lineară pentru orice valoare a intensităţii radiaţiei.

Astfel, pentru valori mici ale acestei intensităţi, apare, pentru receptorul fotografic, fenomenul numit de subexpunere, în care dependenţa de mai sus nu este, lineară, adică înnegrirea nu mai este proporţională cu logaritmul intensităţii radiaţiei incidente.

Acest fapt conduce la dificultăţi în evaluarea unor cantităţi mici de substanţă şi necesită, în cazul analizei spectrografice, fotografierea permanentă, alături de probele de analizat a standardelor.

Pentru evitarea acestor dificultăţi, au fost propuse diverse procedee de linearizare a curbei de înnegrire, adică a curbei ce dă dependenţa între înnegrire şi logaritmul intensităţii radiaţiei.

Aceste procedee, care elimină dificultăţile ce provin din lipsa linearităţii, sînt trecute în revistă, în primul capitol al lucrării accentul fiind pus pe aşa-numita transformare I, propusă în literatura de specialitate de către aceiaşi autori[1] şi care duce la cele mai utile aplicaţii practice.

Aplicaţiile practice ale transformării I sînt descrise în capitolul 2 al lucrării şi în ajutorul cititorului se dau, în capitolul 3, şi diverse exemple numerice efective.

Lucrarea se încheie cu trei anexe de tabele, ce conţin constante precalculate folosibile imediat în practica de laborator.

În concluzie, lucrarea reprezintă un excelent ghid, venit în ajutorul celor ce se ocupă de analiza spectrografică de emisie, precum şi al celor ce se ocupă cu studiul intensităţilor de înnegrire a spectrogramelor obţinute prin raze X.

[1] Török, T., Zimmer, K., Réti, S., Mikrochim. Acta, **611**, 1962.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. O nouă linie de fabricare a hidrocarburilor fluorurate.

2. Procedee noi de fabricare a aluminiului la costuri mai reduse.

3. Fabricarea acidului tereftalic pe o cale nouă.

4. Noi metode de control a emisiei NO_x în gazele de eşapament.

5. Mase ceramice ca suport pentru catalizatori.

6. Program de cercetare în domeniul energiei solare.

7. Scurte ştiri.

1. *Lucrările efectuate în ultimul timp de către I.C.I., Mond division (Anglia), în domeniul hidrocarburilor fluorurate, au condus la apariţia unei largi game de noi produşi cu proprietăţi tensioactive neobişnuite. Aceşti produşi au fost încercaţi cu rezultate bune ca agenţi de demulare pentru matriţe şi ca adausuri pentru paste de lustruit, cît şi soluţii de limpezire şi separare a lichidelor. Noile hidrocarburi vor putea fi utilizate de asemenea, şi în alte domenii.*

Spre deosebire de alte hidrocarburi fluorurate, noile produse, care constituie baza liniei de producţie Monflor a firmei arătate, au o structură foarte ramificată. Faptul că atomii de fluor din aceste molecule pot fi înlocuiţi cu grupe hidrofile permite obţinerea unei game aproape nelimitate de derivaţi.

Aceste hidrocarburi fluorurate rezultă din polimerizarea tetrafluoroetilenei în prezenţa ionilor de fluor. În urma polimerizării tetrafluoroetilenei în autoclave la aproximativ 100°C şi mai puţin de 10,5 at, se obţin oligomeri cu greutate moleculară scăzută. Pentamerul se separă din acest amestec lichid prin distilare.

Acest pentamer (perfluoro-4-etil-3,4-dimetilhexa-cis-2-en) conţine un atom de fluor vinilic foarte activ, care poate fi înlocuit cu uşurinţă cu alte grupe funcţionale. Dacă acest atom de fluor este înlocuit, de exemplu, de substituenţi aromatici, aceştia pot fi supuşi reacţiilor lor caracteristice, cum ar fi sulfonarea, nitrarea etc.

Produşii Monflor cuprind, atît caracteristicile puternic hidrofobe şi oleofobe a părţii ramificate fluorurate a moleculei, cît şi proprietăţile hidrofile ale grupelor substituite. Aceşti compuşi reduc tensiunea superficială la 20—25 dyne/cm, pe cînd hidrocarburile tensioactive obişnuite nu pot reduce tensiunea superficială sub 30 dyne/cm. Pe de altă parte, compuşii fluoruraţi au o stabilitate termică şi chimică cu mult mai mare decît hidrocarburile corespunzătoare.

O utilizare tipică pentru aceşti compuşi este tratarea preliminară a matriţelor pentru materiale plastice. Agenţii obişnuiţi de demulare au tendinţa de a impurifica suprafaţa masei plastice, deoarece trebuie utilizaţi în concentraţii relativ mari. Din această cauză, piesele, după ce se scot din matriţe, trebuie curăţate înainte de a fi vopsite, metalizate sau asamblate. În contrast cu aceşti agenţi, noile hidrocarburi fluorurate sînt atît de oleofobe, încît pot fi utilizate în concentraţii foarte **mici**, *şi anume, 0,1—0,2%. Astfel, impurificarea devine neglijabilă.*

O altă utilizare importantă a produşilor Monflor constă în obţinerea pastelor îmbunătăţite de lustruit pentru parchet şi tapete. Deoarece aceste suprafeţe nu se umectează uşor, filmul de pastă de lustruit aplicat tinde să se desprindă, atunci cînd se usucă, pătînd suprafaţa lustruită. Se pare că un adaos de chiar 50 p.p.m. dintr-un produs Monflor în pasta de lustruit îi conferă o capacitate de umectare mai bună, îmbunătăţind calitatea ei. Ca urmare a acestui fapt, suprafaţa lustruită astfel este mult mai rezistentă. Deoarece hidrocarburile fluorurate ramificate micşorează tensiunea superficială, ele se pot utiliza pentru prevenirea formării de picături de apă pe diverse suprafeţe, garantînd curgerea apei sub forma unui film uniform, transparent. Din acest motiv, produşii Monflor se folosesc ca adaosuri pentru soluţii de limpezire şi clătire a obiectelor din sticlă şi a argintăriei. Acest efect tensioactiv le recomandă, de asemenea, pentru aplicarea lor în spălarea automată a automobilelor.

Cercetătorii de la I.C.I. susţin că domeniul de aplicare a produşilor Monflor va putea fi mult mărit. Probabil se vor putea utiliza ca agenţi de spumare în diverse soluţii. Deoarece aceste substanţe conferă proprietăţi îmbunătăţite spumelor, ele vor putea fi utilizate, probabil, şi ca adaosuri în flotaţia minereurilor. De asemenea, se pare că ar avea un efect sinergetic asupra dezinfectanţilor fenolici şi asupra altor dezinfectanţi.

Preţurile produşilor Monflor variază între 35 şi 95 dolari/kg. Cu toate că preţul este relativ mare, acesta nu trebuie să fie unicul criteriu luat în considerare, deoarece noii produşi au proprietăţi deosebite, fapt care compensează preţul lor.

2. *Noile procedee Alcoa şi AARC consumă mai puţină energie electrică, permiţînd, în acelaşi timp, utilizarea minereurilor aluminoase autohtone.*

În ultimii ani, s-au făcut multe eforturi pentru a înlocui vechiul procedeu Bayer-Hall de fabricare a aluminiului. Cauzele sînt multiple. În primul rînd, se căutau procedee care să poată lucra cu minereuri autohtone şi, astfel, SUA să nu mai depindă de resurse străine de bauxită. Pe de altă parte, noile procedee trebuie să elimine două surse de poluare: deşeurile, care rezultă din procedeul Bayer de prelucrare a bauxitei la alumină şi compuşii fluorului, care se formează în timpul electrolizei, conform procedeului Hall. Alte dezavantaje ale vechiului procedeu sînt investiţiile mari pe care le necesită, cît şi cantitatea imensă de energie electrică consumată în timpul electrolizei.

În ultimul timp, obţinerea unui aluminiu mai ieftin a devenit o posibilitate potenţială, utilizînd tehnologii care implică, în prima treaptă, clorurarea minereurilor. În ultimii ani, s-a lucrat foarte mult la astfel de procedee, atît de către firmele producătoare de aluminiu, cum ar fi Aluminium Co of America, cît şi de către institute de cercetări, ca Applied Aluminium Research Corp. (AARC).

În prima treaptă a procedeului Bayer — Hall, care a fost brevetată în 1888 de către Karl Bayer, bauxita se amestecă cu sodă caustică, în vederea dizolvării aluminei. După îndepărtarea nămolului din soluţie, se cristalizează hidroxidul de aluminiu, acesta se separă şi se calcinează, obţinîndu-se, în final, alumină.

Indiferent de procedeul utilizat, pentru conversia aluminei la aluminiu se consumă cantităţi mari de căldură, minimum 7430 calorii/g aluminiu. Noile procedee au ca scop reducerea costului şi a cantităţii necesare de energie. Consumul mare de energie se datorează, în primul rînd, randamentelor proaste de transformare a energiei.

Conform procedeului Alcoa, alumina obţinută în mod convenţional se clorurează; clorura de aluminiu se supune electrolizei, obţinîndu-se aluminiu şi clor, care se recirculă. Necesarul de energie electrică este doar 70% din necesarul unităţilor celor mai eficiente care lucrează conform procedeului Hall.

Se va construi o unitate-pilot cu capacitatea de 3 0000 t/an (capacitate finală), care va lucra conform procedeului de topire Alcoa.

Procedeul firmei AARC, denumit procedeu Toth, după numele celui care l-a inventat, are ca primă treaptă tot clorurarea. Totuşi, în procedeul Toth se pot utiliza multiple surse de alumină: bauxită, minereuri de alumină inferioare sau caolină, o argilă cu 30—40% alumină. Argila se calcinează în prealabil, după aceea se clorurează în prezenţa unui reducător, cum ar fi cocsul. Produşii utili sînt: clorurile de aluminiu, fier şi alte metale, ca, de exemplu, titan.

Într-o fază următoare, se separă clorurile metalelor prin condensare fracţionată. Clorurile de fier pot fi trecute în oxizi, recuperîndu-se, în acelaşi timp, clorul. Tetraclorura de titan poate fi vîndută şi folosită, convertind-o în metal sau oxid. Tetraclorura de siliciu, de asemenea, poate fi vîndută sau recirculată, pentru a limita clorurarea silicei.

În treapta următoare, are loc reacţia între clorura de aluminiu şi mangan metalic, cînd se formează aluminiu metalic şi clorură de mangan. În mod surprinzător, această reacţie are loc cu viteze foarte mari la temperaturi foarte scăzute, în jur de 280°C. Acest fapt este o mare realizare faţă de procedeul AARC la temperatură înaltă, descris în brevetul SUA 3615359—60.

Clorura de mangan se prelucrează în vederea recuperării manganului, recirculînd, în acelaşi timp, clorul. Mai întîi, clorura de mangan se oxidează cu oxigen, cînd se formează oxidul de mangan şi clor. Oxidul de mangan se reduce la mangan, cu cărbune. În momentul de faţă, se caută metode perfecţionate de reducere. Oxidul de mangan poate fi redus în furnale, cînd se obţine feromangan (85% mangan). Însă, oxidul de mangan, obţinut conform procedeului Toth, este relativ pur, în comparaţie cu diverse minereuri, care necesită, în prealabil, o purificare.

Din această cauză, ar fi de dorit aplicarea altor metode de reducere. Însă, indiferent de metoda de reducere utilizată în procedeul AARC, manganul metalic se reîntoarce în proces, pentru a reacţiona cu clorura de aluminiu.

Se susţine că, pentru o fabrică de 1000 t aluminiu/zi, investiţiile se reduc la 35—60% din costurile unei fabrici Bayer — Hall între 500 şi 800 dolari/t anual de aluminiu, pe cînd în cazul unei fabrici Bayer — Hall, acestea se ridică la aproximativ 1400 dolari/t an.

Costurile de fabricaţie, de asemenea, sînt mai reduse, cu 20—45%, faţă de cele ale procedeului Bayer — Hall. De exemplu, în cazul unei fabrici cu o capacitate de 1000 t/zi, costurile de fabricaţie variază între 22 şi 31 cenţi/kg, comparativ cu 40 cenţi/kg pentru o fabrică Bayer — Hall cu eficienţă economică ridicată.

Aceste aprecieri economice ale procedeului Toth s-au făcut luînd în considerare toate posibilităţile celor 4 trepte ale procesului. În momentul de faţă, se lucrează la perfecţionarea procedeului Toth. Pentru cercetarea în continuare, atît în laborator, cît şi într-o unitate pilot, se vor investi 2 mil. dolari. Se proiectează o instalaţie pilot, care va intra în funcţiune la mijlocul anului 1974.

Firma AARC s-a concentrat asupra producţiei de aluminiu mai degrabă decît asupra utilizării produşilor secundari. Însă, în caolina din Georgia, titanul şi aluminiul se află în aceeaşi proporţie, ca şi cererea curentă pentru aceste metale. Din această cauză, producţia concomitentă a ambelor metale ar fi foarte avantajoasă. De asemenea, reziduul fin de silice albă de la clorurarea argilei va putea fi utilizat în multe domenii.

Procedeul Toth are avantajul unor costuri de capital şi de producţie mult mai scăzute. De asemenea, permite utilizarea minereurilor sărace şi, în acelaşi timp, nu ar mări încărcarea, deja foarte mare, a reţelei electrice.

3. *În cadrul întîlnirii organizate de către American Institute of Chemical Engineers firma Lummus — S.U.A. a prezentat o nouă metodă de fabricare a acidului tereftalic.*

Aplicînd calea de amoxidare a p-xilenului, urmată de purificarea intermediară şi hidroliza tereftalonitrilului, se obţine un produs de puritate mare, rezolvîndu-se, în acelaşi timp, şi problema produselor secundare.

Amoxidarea p-xilenului a fost cunoscută de mult timp, dar nu a putut fi industrializată ca o cale de obţinere a acidului tereftalic, datorită randamentelor scăzute. Acest inconvenient a fost înlăturat o dată cu utilizarea unor catalizatori pe bază de oxizi de metale nobile cu conţinut ridicat de oxigen. La faza de amoxidare, p-xilenul şi p-tolunitrilul reciclat reacţionează cu amoniacul, în prezenţa catalizatorului, fără a mai fi necesar vreun diluant. Oxizii metalelor nobile sînt reduşi în timpul reacţiei şi apoi reoxidaţi cu aer într-o fază separată a procesului. Această metodă conduce la un produs pur şi o productivitate timp-spaţiu mai mare decît în cazul amoxidării convenţionale cu oxigen molecular.

În urma folosirii acestui procedeu, se obţine un produs care nu conţine aldehide. Condiţiile pentru acidul tereftalic, destinat industriei de fibre, cer un conţinut în aldehide mai mic de 50 p.p.m., deoarece acest produs decolorează polimerul poliesteric. În procedeele convenţionale de amoxidare directă în fază lichidă, operaţia de îndepărtare a aldehidelor măreşte simţitor costurile de fabricaţie.

Procedeul Lummus permite obţinerea unui randament la treapta de amonoliză de peste 90% molar tereftalonitril şi paratolunitril. Pierderile cele mai mari se datorează formării oxizilor de carbon; alte pierderi mai mici, formării benzonitrilului şi acidului cianhidric.

Tereftalonitrilul solid se răceşte şi se spală cu paraxilen şi apă. Astfel, se obţine un produs cu un conţinut mai mic de 0,2% tolunitril şi, practic, lipsit de benzonitril.

Procedeul poate fi împărţit în două faze: în prima, se obţine şi se purifică tereftalonitrilul, iar în a doua, prin hidroliza acestuia, rezultă acidul tereftalic.

Se afirmă că noul procedeu garantează o reducere substanţială a investiţiilor şi a costurilor de producţie. Problema care se pune este dacă aceste reduceri compensează costurile de dezvoltare pentru prima fabrică ce va lucra conform acestui procedeu.

Utilajele (cu excepţia centrifugelor), care se folosesc în fazele noului procedeu, pot fi mărite foarte mult, permiţînd construcţia unor fabrici cu capacitate foarte mare. Ca urmare a acestui fapt, investiţia este mult mai mică decît în cazul tehnologiilor, care, pentru aceeaşi capacitate, necesită mai multe linii de producţie paralele. Tereftalonitrilul se produce într-un sistem reactor-regenerator cu pat fluidizat, sistem care, prin natura lui, garantează o capacitate mare. Firma pretinde că factorul de proporţionalitate pentru costul unei astfel de fabrici faţă de capacitatea ei este la puterea de aproximativ 0,65.

Se apreciază că investiţia necesară pentru o fabrică de acid tereftalic, destinat industriei fibrelor, de o capacitate de 150 000 t/an, ar fi aproximativ 17 mil. dolari.

Procedeul Lummus nu este primul care aplică amoxidarea în pat fluidizat a unui xilen. Firma Badger and Mitsubishi Gas-Chemical utilizează această metodă pentru obţinerea izoftalonitrilului din meta-xilen.

4. *În ultimul timp, problema controlului emisiei de agenţi poluanţi prin gazele de eşapament a devenit din ce în ce mai stringentă. Pentru a veni în întîmpinarea normelor federale, în ceea ce priveşte poluarea atmosferei prin gazele de eşapament, cele trei firme mari producătoare de automobile din SUA s-au orientat spre utilizarea catalizatorilor de Pt şi Pd aplicaţi pe un suport ceramic. Cea mai mare problemă în controlul poluării va rămîne, însă, şi în continuare, cea a îndepărtării oxizilor de azot.*

Cît de spinoasă este problema oxizilor de azot şi cît de repede pot apărea tehnologii noi pentru controlul de NO_x reiese clar din întîlnirea anuală a Societăţii Americane de fizică, care a avut loc în februarie a.c. la New York. Bell Laboratories au prezentat trei contribuţii care tratează despre controlul în laborator al emisiei de NO_x cu ajutorul unor catalizatori de metale nenobile, despre un nou sistem de calculator în laser care măsoară concentraţia de NO_x şi a altor agenţi poluanţi şi un studiu care demonstrează importanţa oxigenului atmosferic, şi nu atît a hidrocarburilor nearse în formarea fumului din oxizi de azot. Pe de altă parte, într-un studiu al firmei Ford Motor Co. se pune problema posibilităţii reale în ceea ce priveşte poluarea, accentuîndu-se pe diferenţa existentă între nivelul controlului de NO_x prezent şi cel dorit.

Toate încercările de a rezolva această problemă sînt încă în fază experimentală. Totuşi, în curînd va trebui să se ia o hotărîre în ceea ce priveşte controlul poluării prin gazele de eşapament ale automobilelor, deoarece au trecut trei din cei şase ani, perioada stabilită în 1970 în „Clean Air Act" pentru măsurătorile de control în acest domeniu. Cele trei firme mari de automobile au încheiat, în anul 1972, contracte ferme pentru aprovizionarea lor cu platină, şi paladiu din Africa de Sud.

Aceşti catalizatori se pretează însă, în mai mare măsură pentru controlul emisiei de oxid de carbon şi hidrocarburi nearse decît pentru oxizii de azot, fapt, care a fost întărit de ultimele cercetări în acest domeniu.

În ultimul timp firma Bell a încercat să realizeze controlul emisiei oxizilor de azot cu ajutorul unor catalizatori, pe bază de lantanide. Astfel de catalizatori, care transformă oxidul de carbon în bioxid de carbon, reduc, în acelaşi timp, oxizii de azot, la azot. De exemplu, utilizînd manganit de lantan — plumb, majoritatea oxizilor de azot sînt reduşi la azot. Pe de altă parte, aceşti compuşi, la temperaturi înalte, sînt la fel de eficace ca şi la temperaturi joase, chiar cu mult mai eficace decît catalizatorii obişnuiţi. Un alt avantaj ar fi faptul că aceşti catalizatori, la temperaturi joase, dau naştere la cantităţi cu mult mai mici de amoniac decît ceilalţi catalizatori. Această problemă de formare a amoniacului în procedeele catalitice este destul de neplăcută, deoarece amoniacul poate fi reoxidat la oxizi de azot. Cercetările cu noul tip de catalizatori sînt, deocamdată, doar într-o fază preliminară.

Pentru a rezolva problema analizei calitative şi cantitative de NO_x împreună cu alţi agenţi poluanţi în atmosferă, aceeaşi firmă a dezvoltat un sistem de calcul cu laser, care detectă şi măsoară rapid concentraţia a 20 agenţi poluanţi. Noul sistem poate măsura concentraţii de 1 la 10 miliarde părţi. Sistemul funcţionează în felul următor: o radiaţie laser, reglată pentru lungimile de undă a diverşilor agenţi poluanţi, trece printr-o probă care se află într-o „celulă de absorbţie optico-acustică". Energia luminoasă absorbită de un component al gazului duce la creşterea temperaturii şi a presiunii

aerului din celulă. Variațiile de presiune sînt înregistrate cu ajutorul unui microfon, care are rolul unui detector de absorbție. Impulsurile microfonului, sub forma unor semnale electrice, intră în calculator, unde se prelucrează și se identifică agenții poluanți respectivi, cu ajutorul unei memorii digitale.

S-a constatat că formarea bioxidului de azot în gazele de eșapament nu este legată de existența hidrocarburilor nearse în aceste gaze. Cercetătorii afirmă că bioxidul de azot nu rezultă din reacția oxizilor de azot, produsul direct al combustiei, cu hidrocarburile nearse, ci din reacția oxizilor de azot cu oxigenul din aer. Acest fapt este foarte important și trebuie luat în considerare în controlul NO_x *în gazele de eșapament.*

Deocamdată, nu s-a stabilit încă, în ce măsură va trebui îndepărtat NO_x *din gazele de eșapament. În „Clean Air Act" se cerea reducerea conținutului de oxizi de azot în proporție de 90%. Se pare, însă, că, pentru încadrarea în viitoarele standarde federale, va fi suficientă o reducere în proporție mai mică a acestei concentrații, așa cum arată un nou model matematic.*

În ceea ce privește oxidul de carbon, pentru a asigura respectarea standardelor pentru calitatea aerului, va fi suficientă o reducere de 80% a concentrației acestuia. Cercetătorii afirmă că tipurile de automobile realizate în 1972 au garantat deja o reducere în proporție de 69%.

Pentru hidrocarburi, este suficient dacă se garantează o reducere în proporție de 77%, chiar și pentru zona Los Angeles, zona cea mai poluată a SUA. Automobilele tip 1972 au realizat o reducere în conținutul de hidrocarburi nearse de 83%. În ceea ce privește NO_x*, calcule similare au arătat necesitatea reducerii conținutului său în gazele de eșapament doar cu 79% pentru a garanta încadrarea în standardele stabilite pentru calitatea aerului, și nu 90%, cum s-a prevăzut pentru modelele de automobile din 1976. Tipurile de automobile din 1973 vor realiza deocamdată doar o reducere a conținutului în oxizi de azot în proporție de 48%.*

5. *În ultimul timp, s-a intensificat cercetarea în domeniul catalizatorilor pentru controlul gazelor de eșapament. Totuși, se cunosc încă puține date în ceea ce privește materialele care pot fi utilizate ca suport pentru acești catalizatori. Aceste materiale trebuie să reziste la condițiile de lucru stricte existente în reactoarele catalitice. Aceste probleme, cît și unele soluții posibile, au constituit obiectul unei sesiuni de comunicări asupra materialelor ceramice pentru reactoare, ținute la Detroit.*

Reactoarele pentru controlul poluării trebuie să reziste în mod normal la temperaturi de lucru de 1100°C. De asemenea, ele trebuie să lucreze eficient la diverse temperaturi, presiuni, compoziții și viteze ale gazului, toți acești parametri variind într-un domeniu foarte larg. Pe de altă parte, trebuie să și reziste la șocurile mecanice și vibrațiile autovehiculului.

Se pare că singurele materiale care îndeplinesc toate aceste condiții avînd, în același timp, și un cost relativ mic, sînt cele ceramice.

În general, se iau în considerare două tipuri de suporturi ceramice, și anume: straturi compacte de pelete de alumină (sau alți oxizi anorganici) și monoliți ceramici poroși acoperiți cu alumină cu suprafață mare. Atît peletele, cît și monoliții prezintă dezavantaje în ceea ce privește utilizarea lor pe durată lungă. Peletele, din cauza frecării între ele, macină catalizatorul activ. Astfel, cu timpul, spațiul ocupat de pelete va fi din ce în ce mai mic, rămînînd mult spațiu liber în conteiner; procesul de tocire prin frecare a peletelor continuă, ducînd, uneori, pînă la înfundarea traiectului de gaze. De asemenea, peletele cu catalizatori nu pot fi plasate direct în țeava de eșapament, unde temperatura este favorabilă reacției, deoarece presiunea existentă acolo duce la măcinarea lor rapidă. Însă, chiar la o distanță mai mare de acest punct, unde fluxul de gaze este mai puțin rapid, returul flăcării în carburator poate cauza distrugerea stratului de pelete.

Monoliții, cum ar fi suporturile de sticlă și altele, prezintă încă o serie de probleme în plus. De exemplu, diferențele dintre întinderea termică a suportului ceramic și a metalului catalizator poate duce la desprinderea catalizatorului de pe suport. De asemenea, dacă arderea în motor nu este completă, pot fi antrenate picături de hidrocarburi nearse în convertizor, unde, din cauza reacțiilor locale, se produc încălziri locale (mai mult de 1350°C). Aceste încălziri locale pot cauza schimbarea compoziției stratului de alumină, reducîndu-se astfel suprafața activă și, implicit, efectul catalitic. Se poate întîmpla chiar, ca din cauza încălzirilor locale, să se topească masa ceramică; această topitură poate astupa o parte a traiectului de gaze și chiar poate distruge complet convertizorul.

Cu toate că este încă prea devreme pentru a renunța complet la catalizatorii peletizați, se pare că monoliții vor fi tipul cel mai potrivit de catalizatori. De exemplu, Chrysler Corp. intenționează ca, începînd din martie 1974, să cumpere sticlă multicelulară, care, sub formă de monolit, va fi utilizată ca suport ceramic pentru catalizatori.

Producătorii de automobile trebuie să accepte conversia catalitică ca fiind singura cale de a preîntîmpina standardele federale pentru gazele de emisie, care vor intra în vigoare în 1975—1976. Cu toate acestea, unii mai susțin, că reactoarele termice ar contacta foarte bine emisia de hidrocarburi și oxid de carbon, dacă nu chiar și emisia de oxizi de azot, și toate acestea cu costuri mult mai mici. În ceea ce privește convertizorul catalitic, rămîne în continuare de rezolvat problema materialelor care pot fi utilizate. Acele aliaje metalice, care rezistă la atmosfera oxidantă fierbinte din reactor, sînt scumpe, greu de fabricat și se corodează în condițiile unui ciclu de încălzire — răcire rapid.

Totuși, cercetările continuă. Se pare că, pînă la urmă, masele ceramice vor putea sta la baza unui sistem practic pentru reactoare termice. Unele mase ceramice s-au dovedit a fi adecvate pentru acest scop. Cele mai bune performanțe s-au obținut utilizînd carbură de siliciu. Ea are o rezistență mecanică foarte bună și poate fi utilizată într-un domeniu foarte larg de temperatură, fără a-și pierde proprietățile. Se pot utiliza, cu succes, și mase ceramice din sticlă, silice fuzionată, care, pe de altă parte, au și un cost mai mic și se fabrică mai ușor.

6. *În ultimii ani, s-a intensificat în toată lumea cercetarea în domeniul energiei solare. Țările cele mai active sînt S.U.A., Uniunea Sovietică, Israel, Australia și altele. Energia solară se folosește deja în S.U.A. și în alte țări pentru încălzirea apei; se poate utiliza de asemenea și pentru vehiculele cosmice.*

În S.U.A., s-au elaborat programe de cercetare a energiei solare la o serie de universități și anume în Pennsylvania, Arizona, Case Western Reserve, Wisconsin, la California Institute of Technology și în Florida. Universității din Minnesotta i s-a acordat 446 mii dolari pentru un an din programul RANN (Research Applied To National Needs) a Fundației Naționale de Știință. RANN cheltuiește în acest an 3,8 milioane dolari pentru cercetarea în domeniul energiei solare, comparativ cu 1,6 mil. dolari, cît s-a cheltuit anul trecut. Se observă o creștere relativ mică a cheltuielilor în acest domeniu al cercetării, căreia, însă, va trebui să i se acorde, în viitor, o atenție din ce în ce mai mare. Deocamdată cunoștințele în această sferă sînt încă reduse. Conform părerii unor cercetători, lucrările în scopul utilizării energiei solare ca sursă de putere curentă nu vor costa mai mult decît dezvoltarea reactorului nuclear regenerator cu neutroni rapizi.

Cercetătorii de la Institutul de Tehnologie C.C. Tsuei — California au descoperit o nouă clasă de aliaje superconductibile. Acestea, cu un conținut de circa 90% cupru și unul sau două din metalele superconductibile, ca, de exemplu, niobiu și staniu, sînt ductile și maleabile și, în consecință, pot fi fabricate sub formă de conducte, bare și sîrmă.

★

A fost stabilită o nouă cale de măsurare rapidă a forțelor reziduale din metale cu ajutorul unui sistem cu difractometru cu raze X. Acesta, denumit Fast ress și pus la punct de General Motors, permite măsurarea acestor forțe în 10 secunde în oțelurile moi, în 30 secunde în oțelurile tari și în 60 secunde în aluminiu. Se efectuează studii pentru extinderea acestui sistem de măsurare și la alte metale și aliaje.

★

Un nou test al sîngelui este experimentat clinic în Australia, pentru cîteva forme de cancer. Produsul detectează antigenul embrionic canceros în mai puțin de o picătură de sînge. Pentru măsurarea cantității de antigen produse de celulele canceroase, se utilizează un corp radioactiv. Testul a dat rezultate în proporție de 50—70% pentru cancerul pulmonar și al sînului și circa 80%, pentru cel al intenstinului gros.

★

A fost pusă la punct o nouă clasă de catalizatori pentru distrugerea oxizilor de azot din gazele de eşapament de la automobile Aceasta constă dintr-un amestec de oxizi ai pămînturilor rare cu a unor metale, ca, de exemplu : oxid de lantan şi cobalt, care facilitează trecerea oxizilor de azot în azot. Noii catalizatori sînt stabili în condiţiile de lucru şi mai ieftini decît cei pe bază de platină.

★

Pentru convertirea cărbunelui în gaze naturale substituite (SNG), firma Bituminons Coal Research Bi Gas a ales, pentru instalaţia experimentală pe care o construieşte la Homer City, Pa, procedeul Allied Chemical de tratare a gazelor, procedeu denumit Selexol. Acesta asigură condiţiile cerute de legislaţia în vigoare privind poluarea, recuperînd peste 99,9% din hidrogenul sulfurat. Solventul folosit este dimetileterul polietilenglicolului. Instalaţia experimentală ce se va realiza costă 25 mil. dolari.

★

A fost dezvoltat un nou procedeu pentru obţinerea fibrelor de alumină. Acest procedeu, pus la punct de către firma Aluminium Co., are avantajul unor costuri de producţie mai mici decît procedeele obişnuite. Noile fibre poartă denumirea comercială de Saphibers şi constau din α-alumină policristalină, putînd fi utilizate, chiar pentru perioade lungi, la temperaturi de aproximativ 1800°C. Procedeul constă în următoarele : α-alumina, sub forma unei suspensii fluide, se amestecă intens; din acest amestec se obţin, prin filare fibre de alumină, care, ulterior, se ard, pentru a îndepărta substanţele volatile şi pentru a sinteriza alumina. Diametrul fibrelor este sub 20 microni. Se pare că actualul cost de sute de dolari/kg de fibre va putea fi redus la 10 dolari/kg;. Fibrele pot fi folosite pentru izolaţii care trebuie să reziste la temperaturi ridicate şi pentru armarea aluminiului.

★

După cum afirmă cercetătorii de la Ionarc/TAFA, în SUA s-a realizat primul procedeu bazat pe o tehnologie cu plasmă competitiv şi pe plan comercial. Este vorba despre un procedeu continuu de obţinere a bioxidului de zirconiu; prima instalaţie care va lucra pe baza acestui procedeu va avea o capacitate de 453000 kg/an şi va intra în funcţiune în vara acestui an. Instalaţia va putea fi mărită în viitor. Procedeul garantează un produs de calitate constantă şi nu dă naştere la silice sau alţi produşi secundari. Un alt avantaj îl constituie faptul că nu se dezvoltă fum şi astfel, nu se pun probleme de poluare a atmosferei.

★

Aşa cum au dovedit încercările făcute recent în S.U.A., carbarilul şi carbofuranul, două insecticide folosite pe scară foarte largă, nu se concentrează în apă sau în organisme acvatice. Aceste încercări au avut ca scop eliminarea tuturor pesticidelor, care se concentrează în diferitele vietăţi din apă. Unele insecticide, cum ar fi dieldrinul, se concentrează în animalele acvatice şi în plante; din această cauză, se recomandă ca astfel de substanţe să nu mai fie utilizate în agricultură.

★

La Agenţia pentru Protecţia Mediului Înconjurător — S.U.A., a fost înregistrat un analog hormonal, cu ajutorul căruia se poate controla dezvoltarea insectelor în fază de tinereţe. Produsul se numeşte Altosid SR 10 şi se poate folosi îndeosebi în combaterea ţînţarilor, împiedicîndu-le dezvoltarea. SR 10 are acţiune întîrziată şi se livrează sub formă microcapsulată. După primele încercări, s-a constatat o toxicitate reziduală neglijabilă. S-a propus folosirea insecticidului în lunci temporar inundate şi culturi de orez.

★

Aproximativ 40% din industria de clor din S.U.A. şi, în general din lume, utilizează anozi metalici cu dimensiuni stabile, aşa cum se afirmă în brevetul american nr. 3711385. Acest brevet tratează utilizarea oxizilor metalici din grupa platinei ca material de acoperire pentru anozi. Invenţia a fost făcută de către cercetătorii de la De Nora, şi a fost concesionată firmei Chemnor Corp., Panama, care deţine drepturile asupra anozilor cu dimensiuni stabile. Deţinătorul brevetului în S.U.A. este Electrode Corp.

★

Recent, a fost înfiinţată în S.U.A. o companie, care se va ocupa cu comercializarea cristalelor lichide. Noua companie, denumită Called Intefrated Diplay Systems, Inc. va produce, peste un an, sisteme de reproducere care utilizează cristale lichide şi dispozitive semiconductoare complementare bazate pe oxizi metalici, aplicabile la relee de timp şi dispozitive electrice auto.

Am reţinut pentru dumneavoastră

Rolul industriei chimice în economia mondială devine an de an mai important. La nivelul anului 1970, cînd populaţia globului a atins 3,6 miliarde de locuitori şi producţia globală mondială a atins 3200 miliarde dolari, respectiv 890 dolari pe locuitor, valoarea producţiei mondiale de produse chimice a atins 159 miliarde dolari respectiv 5% din producţia globală mondială. În industria chimică sînt ocupaţi, pe plan mondial, 5,3 mil. salariaţi cu o productivitate medie de 30 000 dolari pe salariat. Din volumul total al exportului de bunuri materiale, care a atins pe plan mondial în anul 1970, 310 miliarde dolari, 21,8 miliarde de dolari reprezintă exportul mondial de produse chimice. Din volumul total al producţiei globale mondiale, investiţiile au reprezentat 12%, iar cheltuielile afectate activităţii de cercetare şi proiectare 3,5%, în acelaşi an. Din volumul total al investiţiilor efectuate pe plan mondial în anul 1970, în diferite ţări, atingînd 130 miliarde dolari, investiţiile efectuate în industria chimică pe plan mondial au atins 11 miliarde dolari. S.U.A. a investit în industria chimică din străinătate următoarele sume, exprimate în mil. dolari: Canada — 973, Anglia — 639, R. F. Germania — 587, Franţa — 382, Brazilia — 953, Mexic — 312, Belgia 293 şi în alte ţări 2729, deci în total 6,868 miliarde dolari, valoare ce reprezintă aproximativ 10% din valoarea totală a investiţiilor efectuate în industria din străinătate, acordate de S.U.A., în anul 1970. Spre deosebire de S.U.A., Japonia a investit, în acelaşi an, în industria chimică din alte ţări 60 mil. de dolari, sumă ce reprezintă numai 1,6% din totalul investiţiilor externe efectuate de Japonia. Cele 60 mil. de dolari investite de Japonia în industria chimică din străinătate se repartizează pe plan geografic după cum urmează: Asia — 23 mil. dolari, Europa — 16 mil. dolari, America de Nord — 10 mil. dolari, America de Sud — 8 mil. dolari şi în alte regiuni — 3 mil. dolari.

Pe baza datelor publicate de Organizaţia Naţiunilor Unite cu privire la comerţul mondial de produse chimice, pentru volumele de export şi import ce depăşeşte 100 mil. de dolari, comerţul mondial de produse chimice, pe principalele regiuni geografice, exprimat în mil. dolari, în anul 1970 a fost cel din tabela 1.

Tabela 1

în: \ Din:	Ţări socialiste	Piaţa comună	Anglia	Alte ţări vest europene	SUA	Canada	America latină	Africa	Japonia	Restul Asiei	Australia
Ţări socialiste	—	405	—	230	—	—	—	—	—	—	—
Piaţa Comună	140	—	375	625	950	—	—	—	—	—	—
Anglia	—	415	—	205	225	—	—	—	—	—	—
Alte ţări vest europene	164	1835	465	—	265	—	—	—	—	—	—
S.U.A.	—	350	115	121	—	350	125	—	160	—	—
Canada	—	—	—	—	550	—	—	—	—	—	—
America latină	—	580	—	175	830	—	—	—	—	—	—
Africa	—	584	213	134	120	—	—	—	—	—	—
Japonia	—	235	—	—	320	—	—	—	—	—	—
Restul Asiei	156	665	210	155	397	—	—	—	637	—	—
Australia	—	—	135	—	110	—	—	—	—	—	—

Volumul importului şi exportului de produse chimice din acest tabel constituie, de fapt, o etapă depăşită, ca urmare a dezvoltării foarte rapide a industriei chimice în al optulea deceniu, într-o serie de regiuni, în care, în urmă cu cîteva decenii industria chimică se afla într-un stadiu redus de dezvoltare. În această situaţie se află o parte din ţările socialiste, Australia, America Latină, Orientul Mijlociu şi Africa.

Astfel, ţările socialiste din răsăritul Europei, ca efect al dezvoltării rapide a industriei chimice din ultimii ani s-a dezvoltat şi comerţul exterior de produse chimice. În anul 1970, din volumul total al importului de chimicale al acestor ţări, care a atins 1 730 mil. dolari, 870 mil., adică peste jumătate, a reprezentat importul din ţări socialiste, 720 milioane de dolari a reprezentat importul de chimicale din ţările vest europene iar 54 milioane, importul din Japonia. Din S.U.A., ţările socialiste au importat chimicale în valoare de numai 37 milioane dolari.

Progresele rapide realizate în industria chimică a ţărilor socialiste se bazează, în mare măsură, pe dezvoltarea intensivă a industriei petrochimice. Astfel, în Polonia, în timp ce în anul 1960, majoritatea amoniacului folosea cărbunele ca materie primă, după numai un deceniu, respectiv în anul 1970, 67% din producţia de amoniac a Poloniei era axată pe gaze naturale.

În R. D. Germană, în timp ce, pînă în 1965 întreaga industrie de sinteză organică se baza pe cărbune şi pe acetilena din carbid, în anul 1970, 25% din hidrocarburile folosite în industria chimică proveneau din ţiţei, iar pentru anul 1975 ponderea acestora se prevede a creşte la 50%. În Uniunea Sovietică, ponderea producţiei de amoniac din gaz metan a crescut de la 16% în 1960, la 70% în 1970, pentru anul 1975 prevăzîndu-se a creşte la 90%.

Trecerea rapidă de la cărbuni la gaze naturale şi ţiţei, ca materii prime de bază ale industriei petrochimice, a permis dezvoltarea unei puternice industrii de polimeri. La nivelul anului 1970, volumul producţiei de clorură de polivinil al ţărilor socialiste este estimat la 636 000 t, iar cel de polietilenă la 494 000 t. În prezent, în majoritatea ţărilor socialiste se construiesc mari capacităţi de producţie pentru obţinerea şi prelucrarea olefinelor. Dintre acestea, este de menţionat instalaţia de piroliză, ce se construieşte la Bohlen în R. D. Germană, cu o capacitate de producţie de 140 000 t/an etilenă şi 90 000 t/an propilenă, ce vor fi transportate pe conducte în Cehoslovacia la Zaluzhi, unde vor fi transformate în polimeri. Colaborări similare s-au stabilit şi în domeniul fibrelor sintetice şi al cauciucului sintetic.

Australia este a doua zonă geografică în care se prevede o importantă dezvoltare a industriei chimice în viitorii ani, ca urmare a unor baze de materii prime cu mari rezerve. În acest sens, în anii următori se prevede că produsele chimice australiene vor concura pe cele japoneze pe pieţele Asiei de sud-est.

America latină, deşi deţine o populaţie numeroasă, are încă o industrie chimică puţin dezvoltată, ponderea producţiei acestei zone reprezentînd 4% din producţia mondială a industriei chimice. În ultimii zece ani, industria chimică din ţările Americii latine s-a dezvoltat rapid, industria petrochimică cunoscînd un indice mediu de dezvoltare de 40% anual. Volumul importului de produse chimice a crescut de la 790 milioane de dolari în anul 1960, la 2 miliarde dolari în anul 1970. Pentru reducerea volumului importurilor de produse chimice, o serie de ţări latino-americane invită concernele străine să investească capitaluri importante în industria chimică din aceste ţări. În mod special, Brazilia şi Argentina au consimţit ca industria petrochimică să se dezvolte în aceste condiţii, folosind capital nord american şi vest-european. Brazilia este, după Mexic, ţara cu industria chimică cea mai dezvoltată şi continuă să se dezvolte în ritmul cel mai susţinut. În ceea ce priveşte Venezuela, deşi este una din ţările cele mai mari producătoare de ţiţei, industria petrochimică nu s-a dezvoltat pe măsura posibilităţilor ei reale, iar scăderea producţiei de ţiţei, în perspectivă, nu va stimula probabil această dezvoltare. Brazilia, Argentina şi Venezuela şi-au organizat societăţi de stat pentru exploatarea şi prelucrarea ţiţeiului.

Cea de a treia regiune a globului care prezintă perspective de dezvoltare importante îndeosebi pentru industria petrochimică este Orientul Mijlociu care deţine 70% din rezervele de ţiţei cunoscute ale omenirii şi peste o treime din rezervele de gaze naturale. În aceste ţări se preconizează dezvoltarea rapidă a industriei petrochimice naţionale. Pe aceste baze se prevede ca în anul 1980 în aceste ţări să se producă 170 000 t/an materiale plastice, 60 000 t/an cauciuc sintetic şi 65 000 t/an fibre sintetice.

Pe continentul african, Algeria şi Republica Sud-Africană sînt ţările care obţin cele mai dezvoltate industrii chimice. Conform unor date culese de Organizaţia Naţiunilor Unite pentru Dezvoltarea Industrială (UNIDO) volumul total al producţiei de produse chimice de pe acest continent a atins în anul 1970, 788 mil. dolari, sumă ce reprezintă 0,5% din volumul producţiei de produse chimice pe plan mondial. Cu mici excepţii, industria chimică nu se poate dezvolta în Africa, fără dezvoltarea altor ramuri industriale, atît pe perioada realizării investiţiilor, cît şi în timpul exploatării instalaţiilor, întrucît producţia trebuie să aibă asigurată desfacerea. Însăşi asigurarea cu energie ridică mari probleme de investiţii în Africa, iar problema transportului materiilor prime şi a produselor finite este, de asemenea, deosebit de complexă pe acest continent.

În această situaţie, se întrevede dezvoltarea unor instalaţii de capacităţi mici, axate pe ţiţei, gaze naturale, cărbune, fosfaţi etc. Unii experţi apreciază că volumul producţiei industriei chimice se va dubla în Africa în următorii zece-cincisprezece ani.

În anul 1973, pe baza unor estimări recente, volumul total al producţiei industriei chimice va atinge, pe plan mondial, 180 miliarde dolari, marcînd în ultimii zece ani o creştere anuală de 9%, faţă de creşterea medie anuală de 6% pe ansamblul producţiei industriale mondiale. Pe baza acestor indici se poate afirma că pe plan mondial industria chimică îşi dublează volumul producţiei la fiecare 8 ani. Pe zone geografice, 33% din producţie este asigurat de către S.U.A. şi Canada, peste 20% de către ţările socialiste est-europene, circa 24% de către ţările Pieţii Comune şi 8% de către Japonia.

Consumul de produse chimice pe cap de locuitor variază în ţările dezvoltate, din punct de vedere industrial, între 100 şi 240 dolari — (în anul 1971). Astfel, în ţările socialiste, consu-

mul anual pe cap de locuitor este de 100 dolari, în Japonia 125 dolari, în Anglia 147 dolari, în Piața Comună 157 dolari și în S.U.A. 241 dolari. În țările Americii Latine, acest consum atinge 32 dolari.

În anul 1971, principalele companii capitaliste au cheltuit următoarele sume pentru investiții și pentru cercetare și dezvoltare (în milioane dolari și în % din valoarea vînzărilor, tabela 2.

Tabela 2

	Vînzări	Investiții		Cercetare și dezvoltare	
	mil. dolari	mil. dolari	%	mil. dolari	%
S.U.A.:					
Alied Chemical	1326	132	10	31	2,3
American Cyanamid	1314	109	8	43	3,3
Celanese	1236	142	11	51	4,1
Dow Chemical	2053	364	18	95	4,6
Du Pont	3912	454	12	250	6,4
Monsanto	2087	205	10	87	4,2
Ollin	1157	78	7	8,2	0,7
Union Carbide	3038	335	11	78	2,6
F M C	1366	86	6	33	2,4
W. R. Grace	2068	91	4	21	1,0
Japonia					
Asahi Chemical	871	133	15	18	2,0
Mitsubishi Chem.	777	139	18	17	2,2
Sumitomo	785	177	23	18	2,2
Toray	998	130	13	24	2,4
R. F. Germania					
B A S F	3131	282	9	119	3,8
Bayer	3110	459	15	149	4,8
Hoechst	3891	573	15	134	3,4
Anglia					
I C I	4012	467	12	148	3,6
Courtaulds	1739	106	6	nepublicat	
Rhone-Poulenc-Franța	2303	446	19	100	4,3
Akzo Olanda	2476	272	11	77	3,1
Montedison-Italia	3405	633	19	nepublicat	
Solvay-Belgia	1010	89	9	28	2,8

O repartiție a producției mondiale a industriei chimice duce la constatarea că primul loc îl ocupă S.U.A. iar al doilea loc Uniunea Sovietică. Japonia ocupă locul al treilea producția industriei chimice japoneze fiind la nivelul anului 1971, ultimul an pentru care există date complete, de circa 36% din producția industriei chimice din S.U.A., R. F. Germania ocupă locul patru, volumul producției industriei chimice a acestei țări fiind de circa 20% din cea a S.U.A. În continuare, urmează Franța, Anglia și Italia. Pe zone, după S.U.A., locul doi îl ocupă țările Pieții Comune al căror volum de producție, pentru cele șase țări membre de la început ale acestei organizații, atinge circa 60% din volumul producției industriei chimice din S.U.A. Dacă se ia în considerare actuala structură a Pieții Comune cu 9 țări membre, volumul producției industriei chimice atinge 70% din cel al industriei chimice al S.U.A.

În ceea ce privește producția de fibre chimice, indicele mediu de creștere al acesteia pe plan mondial, în ultimul deceniu, a fost de 10,5%, în ultimii șase ani al acestuia remarcîndu-se o stagnare a creșterii producției de fibre celulozice și o dezvoltare rapidă a celor necelulozice.

În prezent, țările Pieții Comune produc 26% din producția mondială de fibre chimice, S.U.A. 28%, Japonia 17,6%, R. F. Germania 8,2%, Uniunea Sovietică 7,2%, Anglia 6,5%, Italia 5,1% și Franța 3,7%. Ponderea fibrelor chimice în producția mondială de fibre textile este de 43%, față de 20% în urmă cu un deceniu. În S.U.A., fibrele chimice reprezenta 65% din fibrele textile consumate.

În ceea ce privește producția de materiale plastice, aceasta a cunoscut indici foarte mari de creștere în ultimii cinci ani, chiar în țări dezvoltate din punct de vedere industrial. Astfel în țările Pieții Comune, în perioada 1966—1971, producția de materiale plastice a crescut în medie cu 20% anual, iar în Japonia cu 9%. În S.U.A., în schimb, această producție a crescut cu numai 6% anual.

În ceea ce privește cauciucul sintetic, cel mai mare producător pînă în prezent este S.U.A., care prezintă și cel mai mic indice de creștere a producției în ultimii cinci ani printre țările industrializate, și anume de 2,4% anual. În țările Pieții Comune indicele mediu anual de creștere a producției de cauciuc sintetic a crescut cu 9%, volumul producției acestora reprezentînd, în 1971, aproximativ 55% din cel al S.U.A.

Indicii mari de creștere a producției de cauciuc sintetic s-au înregistrat și în Japonia, a cărei producție depășește 30% din cea a S.U.A.

Volumul producției de cauciuc sintetic în principalele țări producătoare în anul 1971 și indicele mediu de creștere anuală al producției în perioada 1966—1971 sînt redați în tabela 3

Tabela 3

Canada	190 000 t	0%
S.U.A.	2 278 000 t	2,6%
Belgia	60 000 t	25%
Franța	323 000 t	15%
R. F. Germania	335 000 t	10%
Italia	160 000 t	5,6%
Olanda	211 000 t	14%
Anglia	277 000 t	7,4%
Cehoslovacia	50 000 t	11%
R. D. Germană	129 000 t	5,0%
Polonia	66 000 t	12,0%
Japonia	760 000 t	27%
Argentina	45 000 t	35%
Brazilia	78 000 t	7,6%
Australia	43 000 t	16,5%
India	33 000 t	15,5%

O imagine a indicelui mediu anual de creștere a producției de materiale plastice pe aceeași perioadă (1966—1971), din care rezultă, de asemenea, că indicele cel mai redus de creștere a producției îl deține tot S.U.A., este redată în tabela 4 în care este indicat și volumul producției în anul 1971:

Tabela 4

Canada	332 000 t	13%
S.U.A.	8 184 000 t	6%
Franța	1 765 000 t	17%
R. F. Germania	4 776 000 t	16%
Italia	1 704 000 t	10%
Olanda	1 304 000 t	25%
Anglia	1 454 000 t	7%
Austria	214 000 t	22%
Portugalia	33 000 t	19%
Spania	367 000 t	16%
Suedia	313 000 t	14%
Cehoslovacia	265 000 t	12%
R. D. Germană	420 000 t	11%
Ungaria	82 000 t	20%
Polonia	316 000 t	18%
U.R.S.S.	1 860 000 t	14%
Yugoslavia	101 000 t	10%
Japonia	4 830 000 t	19%
Australia	251 000 t	16%
India	89 000 t	18%

În ceea ce privește producția mondială de fibre sintetice, în tabela 5 sînt indicate, pe țări, ponderile pe care le are producția fiecărei țări pe cele două grupe mari de fibre și pe total, în anul 1971.

Această succintă analiză a rolului industriei chimice în economia mondială, pe baza datelor publicate de Organizația Națiunilor Unite, nu poate fi încheiată, fără o trecere în revistă a bazelor de materii prime și energetice pe care această

Tabela 5

	Fibre celulozice	Fibre celulozice	Total fibre
Producţia mondială din care:	100	100	100
S.U.A.	18,36	33,06	27,62
Belgia	1,02	0,62	0,77
Franţa	3,83	3,64	3,71
R. F. Germania	4,79	10,25	8,22
Italia	5,20	5,06	5,11
Olanda	1,08	1,80	1,53
Austria	2,54	0,31	1,13
Danemarca	0	0,08	0,05
Finlanda	1,11	0	0,41
Grecia	0,13	0,04	0,07
Spania	1,75	1,35	1,50
Anglia	7,17	6,08	6,48
Cehoslovacia	2,01	0,66	1,16
R. D. Germană	4,57	0,71	2,14
Ungaria	0,13	0,14	0,14
Polonia	2,39	1,14	1,60
U.R.S.S.	13,74	3,44	7,24
Japonia	13,81	19,76	17,57
India	3,37	0,29	1,42
Argentina	0,40	0,55	0,50
Brazilia	1,52	0,93	1,15
Chile	0,13	0,15	0,14
Columbia	0,32	0,29	0,30
Mexic	1,0	1,1	1,06

industrie le necesită. Şi dintre acestea, hidrocarburile au o poziţie dominantă, datorită faptului că sînt folosite atît în scopuri energetice, cît şi chimice. Din consumul mondial de hidrocarburi, ţiţei şi gaze naturale, industria chimică nu consumă ca materii prime, pe plan mondial, mai mult de 3%, vîrfurile de consum în ţările cu o industrie petrochimică foarte dezvoltată atingînd 5%. Consumul mondial de energie pentru toate activităţile a crescut, însă, în ultimii ani, în aşa măsură, încît devine din ce în ce mai greu de asigurat, iar extracţia de materii prime noi, ce necesită un consum de energie mai mare, este din ce în ce mai greu de realizat în condiţii economice competitive. Creşterea preţurilor energiei a influenţat, fără îndoială, nivelul actual al preţurilor produselor chimice. În anul 1971 cel mai mare producător de ţiţei din lume este bazinul petrolier din Orientul Mijlociu. Locul al doilea îl ocupă S.U.A., iar locul al treilea, Uniunea Sovietică. Apoi urmează bazinele petroliere din Africa şi cele din America Latină. În ceea ce priveşte producţia de gaze naturale, în acelaşi an, locul întîi l-a ocupat S.U.A., iar locul al doilea, Uniunea Sovietică.

Capacitatea mondială de prelucrare a ţiţeiului repartizată pe principalele zone geografice şi cantitatea de ţiţei brut importat, necesar prelucrării au fost în anul 1971 cele din tabela 6.

Tabela 6

	Capacitate de prelucrare		Import de ţiţei mil. t	Import de ţiţei în % din capacitatea rafinăriilor
	mil. t	%		
Lumea întreagă	2772	100	1103	
S.U.A.	658	23,7	83	13
Canada	79	2,8	33	42
Europa de vest	790	28,5	633	80
Japonia	190	6,8	190	100
Asia (fără Japonia)	235	8,5	41	17
America Latină	277	10	39	15
Australia	35	1,3	15	43
Africa	44	1,6	41	93

Producţia mondială de ţiţei şi gaze naturale pe principalele ţări producătoare şi rezervele cunoscute în anul 1971 sînt menţionate în tabela 7.

Tabela 7

Ţiţei Producţie	mil. t Rezerve	Gaze naturale miliarde m^3	
		Producţie	Rezerve
Lumea întreagă	2 467,2	85 973,5	1 335,7	50 445,9
din care:				
Canada	66,3	1 368,0	70,8	1 570,0
S.U.A.	552,8	6 116,0	683,0	7 895,0
Austria	2,5	27,0	1,9	16,0
Franţa	1,9	13,0	8,1	190,0
R. F. Germania	7,4	82,0	13,8	390,0
Italia	1,3	33,0	13,0	170,0
Olanda	1,7	37,0	46,2	2 350,0
Turcia	3,4	80	—	5,0
Anglia	0,1	690	18,7	1 100
Ungaria	2,0	130	3,7	85
U.R.S.S.	369,5	10 200	212,0	15 000
Bahrain	3,7	86,0	0,5	690
Iran	224,2	7 531	37	5 700
Irak	84	4 840	60	600
Kuweit	160,7	10 770	18,6	1 661
Oman	14,2	700	2,2	57,0
Qatar	20,4	780	2,5	230
Arabia Saudită	237,3	21 460	27,7	1 600
Emiratele Arabe	51,2	2 716,0	7,2	316
Restul Asiei	88,2	4 374,1	19,4	1 454
America Latină	265,1	4 408	92,8	2 053
Australia	14,9	407	2,5	870
Algeria	36,3	1 590	3,0	3 000
Egipt	15,5	570	1,1	210
Libia	132,3	3 300	15,8	830
Nigeria	75,4	1 579	12,4	1 120

Din examinarea acestor date rezultă că Orientul Mijlociu deţine 57% din rezervele mondiale de ţiţei, situaţie în care la consumul actual al omenirii, acest bazin poate acoperi singur necesarul omenirii pe timp de 60 de ani. Uniunea Sovietică deţine 12% din rezervele mondiale, în timp ce S.U.A. şi Canada, împreună, nu deţin decît 9% din rezervele mondiale şi îşi pot acoperi necesarul intern, la nivelul actual, pe o perioadă de numai 12 ani. În această situaţie, pe teritoriul nord american dacă nu se vor descoperi noi rezerve, va trebui să se importe întregul necesar începînd cu anul 1985.

În ceea ce priveşte gazele naturale, în tabela 8 se indică în 10^{12} kilocalorii, producţia, importul, exportul şi consumul de gaze în industria chimică ca materie primă în anul 1971.

Tabela 8

Producţia	Import	Export	Consum industria Chimică
Belgia	0,4	52,5	0	10,4
Franţa	67,2	44,4	0,1	30,4
R.F.Germania	132,0	54,7	0,2	34,1
Italia	122,5	0	0	28,4
Olanda	368,7	0	146,5	41,3
Austria	18,4	13,8	0	2,0
Anglia	173,9	8,4	0	21,7
Polonia	45,3	12,6	0	15,3
U.R.S.S.	1 769,3	67,8	37,9	114,2

Producţia de energie electrică, producţia la nivelul anului 1971 în miliarde kWh şi indicele de creştere al producţiei mediu anual pe perioada 1966—1971 sînt menţionate în tabela 9. După hidrocarburi şi energie, în ordinea importanţei mai sînt următoarele trei materii prime necesare industriei chimice: sarea, sulful şi rocile fosfatice.

Tabela 9

	Producția	Indice mediu 1966–1971, %
Canada	215	6,3
S.U.A.	1 718	6,6
Belgia	33	7,7
Franța	148	6,9
R. F. Germania	260	7,9
Italia	122	6,3
Olanda	45	10,0
Austria	29	3,9
Danemarca	17	14
Norvegia	63	5,3
Suedia	66	5,6
Anglia	251	4,5
Bulgaria	21	12,3
Cehoslovacia	47	5,3
R. D. Germană	69	4,1
Ungaria	15	4,8
Polonia	70	8,1
U.R.S.S.	800	8,0
Japonia	379	12,0
Brazilia	48	8,1
Australia	60	8,4
India	59	11,5

În tabela 10 se indică producția de sare în cîteva țări capitaliste, în mii tone și consumul de sare al industriei chimice, din care rezultă că, în medie, circa 60% din întreaga producție de sare este utilizată de această industrie.

Tabela 10

	Producție	Folosită în industria chimică
S.U.A.	41 581	26 425
R. F. Germania	10 340	4 970
Anglia	9 188	5 698
Franța	4 840	3 980
Italia	4 050	3 150
Spania	2 050	1 157
Japonia	962	5 903

Producția de sulf din principalele țări capitaliste în mii tone este cea din tabela 11.

Tabela 11

	Total	Nativ	Recuperat	Din pirite	Din alte surse
S.U.A.	9 216	7 193	1 474		549
Canada	4 242		3 432	166	644
Japonia	2 972	103	239	1 564	1 066
Franța	1 742		1 742		
Spania	1 392			1 273	119
Italia	731	71		660	
Norvegia	343			343	

Producția mondială de roci fosfatice exprimată în mii t P_2O_5 a atins, în anul 1971, 27 824 din care 29,3%, respectiv 10 928 mii t P_2O_5 au fost realizate în S.U.A., 7 804 mii t P_2O_5 în țările lagărului socialist și 24,8%, respectiv, 6 890 mii t P_2O_5 în Africa. Țările Americii Latine au produs 0,5% din producția mondială respectiv 136 mii t P_2O_5, iar țările nesocialiste din Asia, 2 051 mii t P_2O_5, respectiv 7,4% din producția mondială. În producția mondială de minereuri de zinc, Canada ocupă primul loc în lume, urmată de Australia, S.U.A., Japonia, Mexic și Polonia, iar în producția mondială de minereuri de plumb, primul loc este ocupat de S.U.A., urmat de Australia, Canada, Mexic și Jugoslavia. Jamaica și Australia, urmată de țările vest-africane, ocupă primele locuri în producția mondială de bauxită.

În industria petrochimică, reactoarele cu pat fluidizat sînt folosite în numeroase procese și, în mod deosebit, pentru reacțiile puternic exoterme, în care reactanții sînt în fază gazoasă, iar catalizatorul este solid, datorită faptului că în astfel de reactoare se asigură un control riguros al temperaturii și se simplifică transferul de căldură. În rîndurile ce urmează, se descriu succint trei procedee ce au cunoscut o largă aplicație în industrie, folosind reactoarele cu pat fluidizat.

La fabricarea anhidridei ftalice din naftalină, procedeul Sherwin Williams Badger folosește un reactor în pat fluidizat, catalizatorul fiind oxidul de vanadiu. Naftalina în fază de vapori este amestecată cu aerul, formîndu-se anhidridă ftalică, apă și bioxid de carbon. Ca produse secundare se formează mici cantități de naftachinonă și anhidridă maleică. Reacția este condusă la presiuni moderate și la temperaturi de 350—380°C. Conversia naftalinei este integrală. Pe la baza reactorului se introduce naftalina lichidă, care este vaporizată și dispersată cu ajutorul aerului, înainte de a ajunge în zona patului fluidizat. Aerul este preîncălzit cu ajutorul gazelor de reacție, care sînt răcite pentru condensarea anhidridei ftalice, sub formă solidă și lichidă.

Catalizatorul este oxidul de vanadiu pe suport de alumină căruia i se adaugă sulfat de potasiu ca moderator. Timpul de contact dintre reactanți și catalizator variază între 10 și 20 secunde. Activitatea catalizatorului se menține timp îndelungat, datorită faptului că este expus continuu unui amestec de gaze cu un conținut variabil de oxigen. În comparație cu procedeele de oxidare în pat fix, procedeele de oxidare în pat fluidizat au avantajul că necesită un exces mai mic de aer, permit un control riguros al temperaturii și reduc la minimum formarea de produse secundare. În fabricația acrilonitrilului prin amonoxidarea propilenei, Societatea Standard Oil (Ohio) folosește un reactor în pat fluidizat. Ca materii prime, se folosesc propilena, amoniacul anhidru și aerul, în proporții aproximativ stoichiometrice. În afară de acrilonitril, din proces rezultă și mici cantități de acetonitril, acid cianhidric, oxid de carbon și bioxid de carbon. Procesul decurge la presiuni cu puțin peste cea atmosferică și la temperaturi între 350 și 450°C. Gradul de conversie al propilenei fiind ridicat nu este necesară recircularea gazelor. Reacția este puternic exotermă, căldura de reacție fiind preluată prin țevi introduse în reactor în zona patului fluidizat. Această căldură este valorificată sub formă de aburi.

La fabricarea dicloretanului din etilenă prin oxihidroclorurare, societatea Goodrich Chemical folosește tot un reactor în pat fluidizat. Ca materii prime se folosesc etilena, acidul clorhidric de la cracarea dicloretanului și aerul ca agent de oxidare. Reacția decurge la presiuni mici și la temperaturi între 180 și 220°C, reactanții fiind în proporții stoichiometrice. Gradul de conversie al acidului clorhidric depășește 98%. Căldura de reacție este preluată sub formă de abur. Din gazele de reacție particulele fine de catalizator sînt separate cu ajutorul unor cicloane. Catalizatorul constă din săruri de cupru pe un suport inert, timpul de contact dintre catalizator și reactanți — fiind de peste zece secunde. Analizele economice efectuate în timpul punerii la punct a procedeului au dus la concluzia că procedeul cu pat fluidizat este mai avantajos, în comparație cu cel cu pat fix chiar dacă la acesta din urmă se folosește un catalizator mai activ. La acest procedeu, menținerea unei temperaturi constante de reacție este esențială, întrucît cu creșterea temperaturii peste o anumită limită, crește randamentul în produse secundare și poate avea loc și o volatilizare a sărurilor de cupru de pe suport, care reprezintă o reducere a activității catalizatorului. De asemenea, un control riguros al temperaturii permite și folosirea oțelului carbon la construirea reactorului. În exploatarea practică a instalațiilor cu pat fluidizat, la fabricarea dicloretanului nu s-au observat dezactivări de catalizator datorită apariției unor supraîncălziri generale sau locale a masei catalitice.

Un alt procedeu petrochimic industrializat în anul trecut este cel de fabricare a alcoolului izopropilic prin hidratarea directă a propilenei. Din acest punct de vedere istoric se poate afirma că alcoolul izopropilic este primul produs industrial de

sinteză petrochimică. Fabricația lui a început în anul 1920, de cînd a început să fie utilizat pe scară largă ca solvent, agent de deshidratare și de degivrare, precum și ca dezinfectant. Apoi a început să fie utilizat ca agent de extracție precum și la fabricarea acetonei, în industria cosmetică etc. Consumul de alcool izopropilic al țărilor vest-europene a crescut de la 350 000 t în 1965, la 450 000 t în anul 1970, în anul 1973, consumul estimat depășind 520 000 t. În S.U.A., consumul de alcool izopropilic a depășit, în anul 1971, un milion de tone. Alcoolul izopropilic se produce în prezent prin următoarele procedee industriale.

— Prin hidratarea propilenei cu un acid mineral. Pentru acest procedeu există mai multe variante din care cea pusă la punct de firma Deutsche Texaco este industrializată din anul 1939.

— Prin hidratarea directă catalitică a etilenei în fază gazoasă procedeu pus la punct de Veba, care este de asemenea aplicat pe scară largă în industrie.

— Procedeul Deutche Texaco de hidratare directă în prezența unui cationit drept catalizator, industrializat în 1972. În comparație cu procedeul de hidratare a etilenei în prezența acidului sulfuric, noul procedeu prezintă următoarele avantaje:

— elimină complet efectele corosive ce apăreau în instalație în mod deosebit, la concentrarea acidului sulfuric;

— se reduc consumurile de energie ce apăreau în special la concentrarea acidului sulfuric;

— se reduc considerabil apele reziduale ce trebuiau epuizate;

— se reduce poluarea aerului.

Procedeul de hidratare a propilenei, în prezență de cationiți, asigură un grad de conversie al propilenei de minimum 75%, face posibilă utilizarea unei propilene de 92% în loc de 99% iar gazele reziduale nereacționate sînt reintroduse în circuit prin amestecare cu propilenă concentrată pentru a putea fi aduse la concentrație minimă de 92%.

Instalația construită pe acest procedeu conține mai multe reactoare ce funcționează în paralel. Propilena în fază lichidă din rezervorul central este trimisă într-un vas intermediar, unde este ținută în funcție de temperatura exterioară, la presiuni între 4,5 și 16 at. De aici, cu ajutorul unei pompe dozatoare, în reactor, unde este amestecată cu apa, formînd un amestec de vapori-lichid. Apa de proces reacționează cu propilena în reactor, care are forma unei coloane avînd patru straturi de catalizator, fiecare strat fiind echipat cu un sistem propriu de răcire, soluția apoasă de alcool izopropilic împreună cu propilena nereacționată ies pe la baza reactorului și sînt introduse într-un separator de gaz-lichid de presiune ridicată și apoi, printr-un separator asemănător de joasă presiune. Fază lichidă este colectată și trimisă la distilare, după ce a fost, în prealabil neutralizată prin adaos de hidroxid de sodiu. Distilarea alcoolului izopropilic decurge în două faze: În prima fază are loc separarea izopropil eterului. Alcoolul izopropilic brut este supus unei a doua distilări, din care rezultă un azeotrop, care, apoi, se usucă cu benzen. În scopuri cosmetice, deshidratarea alcoolului izopropilic decurge în două coloane, după care este filtrat peste cărbune activ. Apa rezultată din procesul de distilare este trecută peste o rășină schimbătoare de ioni, pentru eliminarea ionilor de fier și sodiu și apoi recirculată.

Pentru randamentul și selectivitatea catalizatorului, o importanță deosebită o are menținerea temperaturii între 130 și 150°C. Pe măsură ce temperatura de reacție crește, crește și gradul de conversie al propilenei, dar crește și viteza de hidroliză a grupelor sulfonice din catalizator. Pe măsură ce catalizatorul îmbătrînește, temperatura de reacție se ridică lent, pentru a menține o aceeași activitate.

În ceea ce privește presiunea de lucru, acest parametru are de asemenea o importanță deosebită, întrucît la reacție ia parte numai propilena dizolvată, a cărei concentrație în faza lichidă depinde de presiunea parțială a propilenei în faza gazoasă. În această situație o creștere a presiunii mărește viteza de reacție și, în general, se folosesc presiuni între 60 și 100 at. Raportul optim între cei doi reactanți este între 12,5 și 15,0: 1 moli propilenă: apă.

Catalizatorul folosit este o rășină pe bază de stiren conținînd grupe sulfonice, rășină care îmbătrînește prin hidroliză și prin depunerea de polimeri ai propilenei pe suprafața ei. În condițiile de reacție descrise, otrăvirea catalizatorului prin acoperirea acestuia cu polimeri nu apare. Instalația descrisă, dispunînd de o capacitate de producție de 100 000 t/an alcool izopropilic de calitatea I, a costat, la limita bateriei 19 mil mărci vestgermane.

Instalația necesită un maistru și patru operatori pe schimb. Ca materie primă, se folosește propilena de 92%. Prin conversie 92% din propilenă se transformă în alcool izopropilic, 3,5% în eter, iar 2,5% nu reacționează.

Consumul de utilități pe tona de alcool izopropilic este următorul:

apă de răcire	46 cm^3
apă de proces	0,70m^3
aburi 2,5 at	6,2 t
aburi 20 at	0,6 t
energie electrică	125 kwh
chimicale și catalizatori	4,5 mărci

Viața catalizatorului este de minimum opt luni de utilizare continuă.

Activitatea de cercetare din industria chimică a fost axată în principal în ultimii ani, pe punerea la punct a noilor procedee și pe prepararea unor noi produse. În acest sens, se pot da ca exemple sinteza acrilonitrilului prin amonoxidarea propilenei, oxidarea directă a etilenei la acetaldehidă, sinteza clorurii de vinil din dicloretan rezultat prin oxiclorurarea etilenei, prepararea acidului acetic prin oxidarea parafinelor ușoare și altele, ca procedeele de polimerizare stereospecifice care permit obținerea pe căi economice, în cantități mari, a unor produse de masă pornind de la materii prime ieftine. În general, aceste procese, care se bazează pe un chimism relativ simplu, au căutat să înlocuiască procedeele existente care implicau fie materii prime mai scumpe sau dificitare, fie un număr mai mare de faze, în vederea reducerii prețului de cost, prin reducerea consumului de materii prime, de utilități sau de investiții. Ca urmare se poate afirma că, toate cercetările tehnologice efectuate în ultimii ani pe plan mondial s-au axat pe un singur obiectiv major și anume, cel economic, succesele obținute confirmînd pe deplin aportul merituos al cercetărilor în reducerea sau menținerea nivelului de prețuri al produselor chimice, în timp ce produsele altor ramuri industriale au marcat o creștere a nivelului de prețuri. În afara unor procedee cu succes răsunător, de tipul celor exemplificate mai sus și care au implicat noi investiții pentru aplicarea lor pe scară industrială, în industria chimică, cercetătorii au depus eforturi susținute pentru îmbunătățirea procedeelor existente, intervenind la instalațiile în funcțiune, în mod operativ. Pe această linie, numărul perfecționărilor este uriaș, fiecare din ele intervenind în mod inestimabil la reducerea prețului de cost al producției industriale. În afara unor cercetări sistematice axate pe optimizarea unor instalații mai vechi, care au permis rentabilizarea acestora, un accent deosebit s-a pus pe reducerea consumurilor de energie, a căror pondere nu este lipsită de importanță în prețul de cost al multor produse chimice. La alegerea produselor, și respectiv, instalațiilor ce au devenit teme de cercetare, s-au efectuat ample analize economice, înainte de inițierea activității propriu-zise de cercetare, în care s-au analizat consumurile specifice de materii prime și de utilități, manopera și cheltuielile indirecte. În funcție de constatările făcute, cercetarea s-a axat pe îmbunătățirea randamentelor de reacție, pe reducerea consumului de căldură sau de electricitate, pe reducerea costului investițiilor, a cheltuielilor de întreținere etc. În acest domeniu de activitate, un volum important de muncă l-au ocupat cercetările din domeniul catalizei. În multe cazuri perfecționarea unui procedeu existent a reprezentat, de fapt, îmbunătățirea catalizatorului. Și în această acțiune contribuțiile pot fi foarte diferite începînd cu îmbunătățirea mărimii granulelor sau a porozității acestora și terminînd cu modificarea compoziției chimice, cu îmbunătățirea selectivității. Experiența acumulată în această activitate a permis descoperirea unor catalizatori noi, care nu de puține ori, în instalațiile existente, au permis reduceri substanțiale ale prețului de cost.

O altă categorie de probleme intens cercetate, derivate din necesitățile practice, o constituie schimbul de căldură. Toate reacțiile chimice decurg cu schimb de căldură, majoritatea cu cedare de căldură. Prelucrarea unor cantități de căldură în continuă creștere pe măsura creșterii capacităților de producție a impus cercetări ample în domeniul operațiilor unitare, ale ingineriei chimice. Perfecționarea performanțelor utilajelor ca urmare a cercetării și descoperirii unor noi legități în cadrul fiecărui proces unitar a permis realizarea unor importante economii în investiții. În general, experiența a dovedit că există multiple căi de reducere a prețului de cost în industria

chimică, în fiecare instalație existentă analizată apărînd probleme deosebite, în funcție de procedeul folosit, de utilajele care sînt utilizate, de materiile prime, de calitatea și costul utilităților, toate rezervele descoperindu-se numai pe parcursul măsurătorilor făcute în instalații și a analizei economice menite să canalizeze principalele eforturi în domeniile în care rezultă că ar fi cele mai mari rezerve.

În general, termodinamica, cinetica chimică, cataliza, precum și matematica aplicată sînt instrumente curente ale cercetării din domeniul industriei chimice, care, alături de celelalte elemente ale ingineriei chimice au permis obținerea a numeroase îmbunătățiri ale tehnologiilor existente cu un volum de cheltuieli minim.

Astfel în ultimii ani s-au obținut numeroase progrese în cinetica aplicată prin punerea la punct a metodelor de calcul a vitezei de reacție pentru sisteme destul de complexe din punct de vedere cinetic, pornind de la date experimentale și prin studierea influenței fenomenelor de transfer de masă și de căldură asupra vitezei de reacție în cataliza eterogenă. În acest domeniu trebuie îmbunătățită metoda de calcul, pentru a reduce timpul și durata obținerii datelor de cinetică.

În domeniul ingineriei chimice s-au obținut rezultate interesante în majoritatea operațiilor unitare și se așteaptă, în continuare noi perfecționări în calculul și construcția reactoarelor chimice, în studiul dinamicii fluidelor și în reologie. De asemenea se așteaptă abandonarea soluțiilor actuale, empirice, în construcția reactoarelor de polimerizare a reactoarelor cu pat fluidizat și, în anumite cazuri a reactoarelor cu pat fix, în care procesele ce au loc sînt puternic exotermice.

În domeniul utilajelor destinate prelucrării fluidelor nenewtoniene, ca de exemplu polimerii, sau destinate prelucrării sistemelor polifazice, ca de exemplu, suspensiile de solide și lichide, se așteaptă, de asemenea, progrese.

Ingineria chimică impune și folosirea unor materiale noi, de multe ori specifice pentru fabricarea unui anumit produs printr-un anumit procedeu. În acest domeniu, în care coroziunea, eroziunea, temperaturile înalte sau foarte coborîte determină alegerea materialelor celor mai potrivite, cercetările se fac în comun de către cercetătorii de proces, în colaborare cu elaboratorii de noi materiale metalice sau nemetalice.

În sfîrșit, un ultim domeniu de cercetare, specific industriei chimice este cel al reducerii continue a cantităților de substanțe nocive eliminate de instalații în atmosferă sau în apele reziduale. Condițiile impuse de necesitatea conservării mediului înconjurător au determinat, în numeroase țări dezvoltate din punct de vedere industrial, apariția unor restricții, din ce în ce mai severe, cu privire la cantitatea maximă de noxe ce pot fi răspîndite în mediul înconjurător. Aceste restricții au generat numeroase cercetări, care s-au finalizat cu perfecționări ale tehnologiilor existente în fabricația propriu-zisă, cu îmbunătățiri în metodele de epurare a apelor reziduale, în metodele de separare a particulelor de praf din gaze etc.

În această amplă acțiune de conservare a mediului înconjurător, ingineria chimică a colaborat cu chimia fizică și cu chimia analitică. Matematica aplicată a început să joace un rol din ce în ce mai important în activitatea de cercetare axată pe perfecționarea proceselor tehnologice. Începînd cu calculele economice care dau primele indicații de orientare în atacarea problemelor, matematica aplicată constituie un instrument de lucru pe tot parcursul cercetării ea permițînd să se stabilească numărul minim de date experimentale pentru simularea fenomenelor, respectiv însăși organizarea planului de experimentări cu cheltuieli minime și cu o durată minimă de timp. De asemenea, ea ajută pe cercetători să examineze critic rezultatele experimentale și să le coreleze în modele de procese, cu ajutorul cărora calculatoarele electronice asigură parametrii optimi de funcționare a instalațiilor. Progresele realizate în domeniul matematicii aplicate în industria chimică sînt, însă, astăzi mult mai largi. Se poate vorbi, fără exagerare, despre o proiectare automată a utilajelor, respectiv despre dimensionarea lor funcțională și constructivă cu ajutorul unor modele matematice. Cercetarea modernă se deosebește radical de cea practicată cu numai două decenii în urmă. Pentru a putea rezolva economic și operativ problemele ce se pun astăzi în industria chimică, cunoașterea principiilor fundamentale ale chimiei fizice și ingineriei chimice nu mai sînt suficiente. În prezent, cercetătorii trebuie să aibă cunoștințe vaste în domeniul analizei sistemelor, în calculul reactoarelor, în fenomenele de transfer de masă și de căldură. în modelarea matematică, în cinetică și în cataliză.

Se pare că institutele de învățămînt superior nu reușesc să formeze ingineri chimiști cu o astfel de pregătire complexă și că după terminarea facultăților, tinerii absolvenți își însușesc, pe parcursul activității de cercetare, o serie de cunoștințe noi din domeniile sus-amintite. Oricum, în țările puternic industrializate, în care s-a creat o strînsă colaborare între învățămîntul superior și industrie și, ca urmare o cunoaștere mai profundă a nevoilor industriei, problema îmbunătățirii continue a profilului facultăților de chimie industrială pe măsură ce activitatea de cercetare și dezvoltare, face apel la noi tehnici și la noi metode organizatorice se pune cu acuitate. În Italia, de exemplu cu prilejul unui colocviu internațional avînd ca temă „Criteriile actuale de proiectarea instalațiilor chimice", ținut la Milano la sfîrșitul anului 1972, s-a ridicat problema unei pregătiri necorespunzătoare nevoilor actuale a absolvenților facultăților de chimie ale universităților. Semnale similare au mai apărut, în ultimii ani, și în alte țări occidentale, efectul lor fiind, în ultima analiză, abandonarea conservatorismului în procesul de învățămînt superior și adaptarea la progresele științei și tehnologiei, pe măsura apariției acestora.

▲ ▼ ▲

În URSS, la Omsk, se construiește, cu ajutorul tehnic al firmei Tarmac Const. o nouă unitate pentru obținerea lubrifianților. Contractul, în valoare de 750.000 lire sterline, prevede o fabrică de 5.000 t/an, inclusiv o instalație de 1000 t/an hidroxistearat de litiu, materie primă. Întreaga fabrică este montată într-o clădire construită special pentru izolare împotriva temperaturii, care ajunge la —40°C.

Uleiul de ricină este hidrogenat în prezența unui catalizator de nichel, conform tehnologiei Buss, pentru a obține o grăsime cu punct de topire ridicat. Această grăsime se saponifică cu o soluție de hidroxid de sodiu, care, apoi, cu acid clorhidric, este scindată în acid 1,2 hidroxistearic. Know-how-ul privind saponificarea și scindarea aparține societății Prices Chemicals și include și faza de concentrare la 85% a glicerolului produs secundar.

Pentru a obține săpunul hidroxistearat de litiu, acidul 1,2 hidroxistearic reacționează, conform tehnologiei Durham Chemicals, cu hidroxid de litiu monohidrat în prezența apei, drept catalizator. După uscare, rezultă un săpun de litiu sub formă de praf, cu umiditate de 0,5%.

Fabricarea lubrifiantului propriu-zis constă în prepararea unui amestec de ulei greu cu 20% săpun și anumiți aditivi, la o temperatură suficient de ridicată, care să permită topirea săpunului.

★

În Uniunea Sovietică este în curs de realizare un studiu de fezabilitate privind condițiile tehnico-economice de realizare a unităților gigant de amoniac, cu o capacitate zilnică de 4.500 t. Acesta a fost inițiat, ca urmare a acordului recent semnat între Uniunea Sovietică și Occidental Petroleum Co. din Statele Unite, potrivit căruia amoniacul urmează a fi schimbat cu acid fosforic sau superfosforic din SUA.

★

În Republica Democrată Germană se construiește, la Wittenberg, lîngă Halle, un combinat de îngrășăminte mixte care va folosi ca materie primă gazul natural importat din URSS.

Conform precizărilor făcute, în anul 1975 se vor produce zilnic 180 vagoane îngrășăminte.

La realizarea acestui complex, participă ingineri din Uniunea Sovietică, Polonia. Ungaria și Cehoslovacia.

★

Guvernul Arabiei Saudite și oficialitățile nipone au căzut de acord în ceea ce privește construcția în comun a unui

complex petrochimic în Arabia Saudită, care va avea o capacitate de 500.000 t/an etilenă şi alte produse petrochimice. Grupul Mitsubishi din Japonia va investi 500 milioane dolari în acest proiect. Se pare că investiţia niponă are scopul de a aproviziona Japonia cu 32,5 miliarde litri ţiţei.

★

În cadrul noului plan naţional de dezvoltare, guvernul nigerian a prevăzut o sumă mai mare de 42 milioane dolari pentru dezvoltarea unei industrii petrochimice autohtone. În cadrul acestui proiect, se prevede producţia de îngrăşăminte, policlorură de vinil, polietilenă, clor şi sodă caustică. De asemenea, guvernul nigerian investeşte 75 milioane dolari pentru construcţia unui combinat de amoniac — uree, care va utiliza ca materie primă gazele naturale.
S-a planificat şi construcţia unei fabrici de îngrăşăminte cu fosfor cu o capacitate minimă de aproximativ 80.000 t P_2O_5/an. Cu toate că importul de îngrăşăminte cu fosfor este doar de 50.000 t/an, cererea este cu mult mai mare.

★

Australia va investi într-un complex petrochimic 300 mil. dolari. Acesta va fi construit la Redoliffs, la 27 km la sud de Port Augusta. La acest proiect, participă o serie de firme nipone şi din SUA, care au contribuit şi la dezvoltarea exploatării de gaze naturale în bazinul Cooper în Australia de Sud. Se dispune, de asemenea, de rezerve de sare în apropiere de Lake Torrens. Utilizînd etanul din gazele naturale şi clorul din sare, noul complex petrochimic va produce, probabil, dicloretan, care va fi exportat în Orientul Îndepărtat. De asemenea, se va produce sodă caustică, un produs care este foarte căutat pe piaţa australiană, deoarece se utilizează în cantităţi mari pentru purificarea aluminei.
Discuţiile, în ceea ce priveşte proiectul acestui complex petrochimic, se află încă într-un stadiu preliminar.

★

Societatea niponă Kuraray Co din Osaka colaborează cu Republica Populară Chineză la realizarea unei fabrici de acetat de vinil/alcool polivinilic, care va costa 26,3 mil. dolari. Instalaţia urmează să intre în circuitul economic în anul 1976. Capacitatea zilnică de producţie va fi de 200 t acetat de vinil şi 100 t alcool polivinilic. China construieşte, cu ajutorul tehnic al Japoniei, începînd din acest an, două uzine de olefine — una de 300.000 t/an şi alta de 120.000 t/an.

★

La Schweizerhalle — Elveţia, s-a realizat, cu ajutorul tehnic al firmei Uhde G m b H, o instalaţie de electroliză cu o capacitate de 50 t/zi clor, din care 35 t/zi este transformat în acid clorhidric, iar restul, de 15 t/zi lichefiat. Fabrica, dotată cu celule de tipul 18 130—110 h şi lucrînd sub o sarcină de 92 kA, este astfel concepută încît să se poată dezvolta în viitor fără dificultăţi. Investiţiile au durat doi ani.

★

Societatea vest-germană Commercial Solvents Corp. construieşte, la Ibbenbueren, o uzină pentru fabricarea produselor din grupa nitroparafinelor folosite în industria farmaceutică, cosmetică, lacurilor şi altele. Investiţiile se vor ridica la peste 15 miliarde D.M.

★

O fabrică de oxid de propilenă cu o capacitate anuală de circa 150.000 t este în curs de realizare la Bayport — Texas.
Instalaţia va aplica procedeul de oxidare directă pus la punct de Halcon International.
Se apreciază că intrarea în producţie va avea loc înainte de sfîrşitul anului 1974. Constructorul principal este Scientific Design Co. Nu a fost divulgată valoarea contractului şi a investiţiei.

★

Lîngă Milan la Pioltello Limito va intra în curînd în funcţiune o fabrică pentru producerea acetilenei după tehnologia BASF cu flacără inversată.
Instalaţia, care are 6 arzătoare, va produce anual 110.000 t acetilenă şi etilenă.

★

În cadrul Complexului de la Porto Marghera — Italia, Societatea Montedison a dat în funcţiune instalaţia de percloretilenă, cu o capacitate anuală de 40.000 tone.
Aceasta lucrează după procedeul american aparţinînd firmei Scientific Design.
Corp şi poate produce percloretilenă şi sau tetraclorură de carbon folosind ca materie primă o varietate mare de hidrocarburi sau reziduuri clorurate obţinute ca, de exemplu, la fabricarea clorurii de vinil din etilenă sau a oxidului de propilenă prin procedeul cu clorurare.
Au fost realizate performanţe deosebite ca: randament ridicat în clor, calitate excepţională, lipsă de coroziune.

★

De curînd, a intrat în funcţiune la Porto Torres — Sardinia, o fabrică de tripolifosfat de sodiu ce aparţine societăţii S I R. Capacitatea de producţie este de 50.000 t/an pe o singură linie de fabricaţie. Ca materie primă, se utilizează acid fosforic de cale umedă şi sodă caustică.
Tot în cadrul aceluiaşi complex petrochimic, se montează şi o instalaţie de izocianaţi, primul urmînd a se produce metilen di-izocianatul.

★

Societatea engleză B P Chemicals a dat în funcţiune, la Salt End, o fabrică de acid acetic cu o capacitate anuală de 90.000 tone.
Instalaţia a fost construită de firma Lummus şi aplică procedeul B. P. Chemicals de oxidare directă a produselor nafta cu obţinerea unor coproduşi şi anume, acid formic şi propionic şi acetonă.
Un alt subprodus rezultat la fabricarea acidului acetic este acidul succinic sau anhidrida sa. S-au făcut eforturi considerabile în convertirea acestor produse secundare în altele vandabile, ca de exemplu, polivinil-pirolidonă.
Acidul acetic, produs finit, este utilizat la fabricarea acetatului de vinil după procedeul Bayer în fază de vapori.

★

O instalaţie pentru obţinerea clorurii de calciu anhidră sub formă de solzi a intrat în funcţiune la Syracuza — Statele Unite ale Americii. Aceasta aparţine societăţii Allied Chemical ce comercializează clorura de calciu sub toate formele. Produsul finit conţine 94—97% $CaCl_2$.

★

În cadrul Combinatului de îngrăşăminte cu azot de la Ionovo — URSS, a început să producă o nouă instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de 240.000 t/an, capabilă să se dezvolte ulterior la 750.000 t/an. De asemenea, la combinatul de la Maardu a început construcţia unei fabrici de fosfaţi furajeri.

★

Noi răşini poliimidice sînt în curs de fabricare la scară industrială în Franţa. Acestea, de tipurile poliamino-*bis* maleimide se vor realiza în fabrica de la Roussillon ce aparţine societăţii Rhône — Poulenc şi urmează să intre în funcţiune în anul 1974.
Produsele finite se vor comercializa sub denumirea de Kinel şi Terimid şi vor fi utilizate acolo unde se lucrează la temperatură ridicată, semiconductori, acoperirea cablurilor sau alte domenii electrice.

★

Un consorţiu format din mai multe firme japoneze, americane şi norvegiene, a semnat de curînd un contract de colaborare cu intreprinderea de stat iraniană Gas Corporation privind depistarea de noi zăcăminte şi exploatarea rezervelor de gaze naturale existente în această ţară.
Prima etapă a investiţiilor urmează să se încheie în anul 1976, cînd se vor produce, anual, 5 mil. t gaze naturale lichefiate.
Zona investigată se intinde pe o distanţă de circa 120 km în partea de sud de Yang Island în regiunea Golfului Persic.

★

Prima linie de fabricare a superfosfatului dublu din cadrul Combinatului de topire a cuprului de la Sredne — Uralsk a intrat în funcţiune la începutul acestui an, la o capacitate anuală de 350.000 t fizice. Primele şarje de îngrăşăminte au şi fost trimise pentru a fi folosite în regiunea Sverdlowsk. Acidul fosforic folosit în proces se obţine după metoda cu semihidrat. Cea de a doua linie de fabricaţie, de aceeaşi capacitate, urmează să fie gata în luna octombrie 1973.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧ ✧

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Entalpiile de amestecare ale metanilor halogenați și interpretarea lor I. Metani dihalogenați Pentru calcule inginerești prezintă importanță cunoașterea entalpiilor de amestecare a două sau mai multe lichide.
Pentru a verifica comportarea termodinamică a unor amestecuri de hidrocarburi halogenate a fost studiată o serie de trei amestecuri binare de metani dihalogenați: CH_2Cl_2, CH_2Br_2 și CH_2I_2, la 25°C. Aceste sisteme au o comportare endotermă în domeniul de fracții molare $0,1 < X \leqslant 0,9$. Rezultatele entalpiilor în exces au fost interpretate teoretic prin evaluarea energiei potențiale ale amestecurilor lichide, folosind o tehnică a perturbației în care distribuția moleculară în lichid a fost simulată cu ajutorul aproximației unor sfere rigide.

Ragaini, V., Gianini, C. și Carrà, S., Ind. Eng. Chem. Fundam., **12**, nr. 2, mai 1973, p. 209–213.

Chimiosorbția amoniacului pe silice Pentru a rezolva problema chimiosorbției amoniacului pe silice și a rolului clorului — cu impuritate prezentă în silice — a fost studiată prin spectroscopie IR adsorbția amoniacului pe calități de silice preparată după mai multe metode. În acest studiu au fost folosite rezultatele obținute la adsorbția apei pe silice; s-au observat competiții între amoniac și apă pentru centrele de adsorbție pe silice. S-a tras concluzia că silicea dehidroxilată conține centre capabile să disocieze amoniacul formînd grupe Si—NH_2. Prezența clorului în silice nu este o condiție necesară pentru chimiosorbția amoniacului.

Blomfield, G. A. și Little, L. H., Can. J. Chem., **51**, nr. 11, iun. 1973, p. 1 771–1 781.

Chimiosorbția hidrocarburilor parafinice pe catalizatori de aluminiu-crom-potasiu. Catalizatorii de aluminiu-crom sînt cei mai eficienți în reacțiile de dehidrogenare și dehidrociclizare a hidrocarburilor parafinice.
Sînt prezentate problemele legate de chimiosorbția hidrocarburilor pe un catalizator de dehidrogenare conținînd ioni de Cr^{2+}.
Pe catalizatori de aluminiu-crom-potasiu au loc procese fizice și chimice de adsorbție a hidrocarburilor parafinice C_2—C_6. Spre deosebire de adsorbția fizică, chimiosorbția este lentă, necesitînd energii de activare, fără să fie în echilibru în domeniul de temperaturi precatalitice.
Energia de activare a chimiosorbției se mărește cu creșterea masei moleculare a hidrocarburilor.
Chimiosorbția și dehidrogenarea hidrocarburilor parafinice au loc pe centrii activi, conținînd ioni Cr^{2+}. Cea mai lentă etapă a procesului catalitic de dehidrogenare este descompunerea complexului chimiosorbit.

Sloveţkaia, K. I. și Rubinstein, A. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him. nr. 5, mai 1973, p. 1 012–1 017.

Evidență spectroscopică pentru mobilitatea oxigenului chimiosorbit pe α-oxid de crom. Se obține α-Cr_2O_3 prin descompunere în vid a bicromatului de amoniu, degazat la 400°C, lăsat să cristalizeze la $5 \cdot 10^{-2}$—$5 \cdot 10^{-1}$ torr și redus în exces de CO. Catalizatorul se compune din lamele hexagonale sau octogonale, verzi, de 300—600 Å, cu suprafața de inițial 89 m^2/g. S-au ridicat izotermele de adsorbție ale azotului la 77°K și s-a urmărit, prin spectroscopie în infraroșu, adsorbția oxigenului.
S-a pus în evidență mai multe structuri conținînd oxigen și corespunzînd la diferite configurații de suprafață. Oxigenul chimiosorbit nu este desorbit sub 300°C; în spectrele IR apar modificări importante, atribuite mobilității de suprafață a rețelei de oxigen, interpretată ca o „detașare" a oxigenului din sfera de coordinație a ionului de crom.

Borello, E., Coluccia, S. și Norterra, C., Ind. Chim. Belge, **38**, nr. 5, mai 1973, p. 508–513.

Studiu cu privire la oxid cromic pe catalizator de alumină cu ajutorul unui microanalizor electronic de probe. Deși prepararea catalizatorilor pe suport prin impregnare este o metodă simplă și aplicată de mai mulți ani, însă procesele fizice și chimice care au loc la impregnare nu au fost încă studiate în mod detaliat.
În lucrare s-au determinat cu ajutorul unui microanalizor electronic de probe, profilele de concentrații ale unor sfere poroase de γ-alumină impregnate cu soluții apoase de azotat de crom (III) sau acid cromic, după o procedură prezentată. S-a constatat că în cazul azotatului de crom, cromul se depune în afara suprafețelor sferelor, pe cînd în cazul acidului cromic, soluțiile cu crom pătrund în sfere.
Pentru impregnare, sferele de alumină uscate au fost tratate în trei moduri diferite, și anume: fie cu un volum de soluție egal cu volumul porilor, fie cu un volum de soluție egal cu jumătate din volumul porilor, fie că sferele au fost menținute într-un exces de volum de soluție. S-a constatat că adsorbția solutului crește cu concentrația soluției. Azotatul de crom este mai puternic adsorbit pe alumină decît oxidul cromic. Sînt discutate profilele de concentrații în cazul celor trei metode de impregnare.

Hong-Chiu Chen și Anderson, R. B., Ind. Eng. Chem. Prod. Res., **12**, nr. 2, iun. 1973, p. 122–127.

Piroliza *n*-butanului și influența unor urme de oxigen. A fost studiată piroliza *n*-butanului într-un microreactor de aur, în condiții de curgere în bloc, la 530—600°C, presiune atmosferică și conversii, raportate la butan, mai mici de 1%. S-a stabilit că viteza de transformare a butanului poate fi descrisă printr-o cinetică de ordinul 3/2, în raport cu concentrația de butan. Cinetica și distribuția produselor de piroliză sînt aceleași în reactoare netratate sau tratate cu acid azotic. S-a constatat formarea de metan, propenă (în cantități echimoleculare), etilenă, etan, hidrogen, precum și de 1-butenă, *cis*-2 butenă și *trans*-2-butenă ca produse de hidroliză. Temperaturi mai ridicate și concentrații mai scăzute de butan favorizează o creștere în formarea etilenei. Rezultatele obținute în reactor de aur sînt comparabile cu cele obținute anterior în reactoare de cuarț, ceramică sau oțeluri inoxidabile. Copiroliza propenei și *n*-butanului demonstrează efectul inhibitor al propenei asupra pirolizei *n*-butanului. Prezența unor urme de oxigen (5—500 p.p.m.) afectează puternic piroliza. La raporturi ridicate suprafața/volum de reactor, concentrația de oxigen sub 7 p.p.m. în reactanți, inhibează puternic reacția inițială, produsele de cracare reprezentînd aproximativ 70% în comparație cu piroliza în absență de oxigen. Distribuția produselor de cracare rămîne, practic, aceeași în prezență de oxigen, dar randamentele în 1-butenă, trans-2-butenă, cis-2-butenă, 1,3-butadienă și apă cresc cu creșterea concentrației de oxigen în reactanți; creșterea proporțiilor de butene în produse este favorizată de temperaturi mai scăzute și concentrații mai mici de butan.

Blakemore, J. E., Barker, I. R. și Corcoran, W. H., Ind. Eng. Chem. Fundam., **12**, nr. 2, mai 1973, p. 147–155.

Dehidrogenarea izopropilbenzenului pe catalizatorii KMC și P-1. S-a studiat dehidrogenarea izopropil benzenului (IPB) la α-metilstiren pe catalizatorii KMC și P-1, în intervalul de temperatură 570—690°C cu diluarea materiei prime cu vapori de apă (raport în greutate IPB : vapori de apă = 1 : 3), la viteze volumare de 0,5—1,0 h^{-1}.
În cazul folosirii catalizatorului KMC se obțin o serie de avantaje, catalizatorul fiind mai activ, iar selectivitatea procesului mai ridicată (pînă la 98,6%).
În condiții industriale se poate efectua, din punct de vedere tehnologic, dehidrogenarea izopropilbenzenului la un grad de transformare a materiei prime de 70% pe instalațiile existente. Pentru atingerea unui grad de transformare mai ridicat este necesară folosirea unui reactor adiabatic secționat.

Safronov, V. V., Karaseva, S. I., Rojnov, A. M., Kravţov, V. V., Pravsdivţeva, Z. A. și Gladîşev, N. G., Him. Promîşl., nr. 5, mai 1973, p. 345–347.

Hidrogenarea *p*-aminobenzoatului de amoniu pe catalizatori de ruteniu şi sodiu. Amino-acizii din seria ciclohexanului prezintă un interes crescînd datorat utilizării lor la obţinerea de poliamide termorezistente.
În lucrare se descrie cinetica hidrogenării sării de amoniu a acidului *p*-aminobenzoic în mediu apos, pe catalizatori de Ru şi Rh.
În mediu amoniacal apos, catalizatorii de Ru şi Rh (spre deosebire de cei de Pd şi Pt) prezintă o activitate ridicată la presiune de 80 ata şi 80°C.
S-a studiat dependenţa compoziţiei catalizatului (catalizator cu 9,5% Ru şi 0,5% Pd) de gradul de hidrogenare şi timpul de hidrogenare la 80 at şi la 80—170°C.
Se prezintă influenţa condiţiilor de reacţie asupra vitezei şi stereoselectivităţii hidrogenării *p*-aminobenzoatului de amoniu (presiune 40—120 ata, temperatură 40—170°C).
Rezultatele obţinute au arătat că Ru/C şi Rh/C, în mediu apos, catalizează hidrogenarea *p*-aminobenzoatului de amoniu cu formare, în special, de acid *cis*-4-aminociclohexan-1-carboxilic.

Freidlin, L. H., Litvin, E. F., Oparina, G. K., Gurskii, R. N., Istratova, R. V. şi Videneeva, L. V., J. Org. Him, **9**, nr. 5, mai 1973, p. 959–963.

Oxidarea mezitilenei cu catalizatori pe bază de mangan. Procesul de oxidare a mezitilenei pînă la acid mezitilic se realizează, uzual, în prezenţa unor catalizatori pe bază de cobalt. În vederea ieftinirii procesului, s-a cercetat posibilitatea înlocuirii catalizatorilor de cobalt prin catalizatori de mangan. S-au stabilit următoarele condiţii de lucru optime în prezenţa catalizatorilor de mangan: temperatura 140—145°C, cantitatea de acetat de mangan $(4—6)\cdot10^{-4}$ mol/mol.
Consumul de catalizatori pe bază de mangan este de circa 2,5 ori mai ridicat decît cel al catalizatorilor de cobalt, dar acest fapt este compensat prin preţul de cost de circa trei ori mai redus al catalizatorilor cercetaţi.

Lopaeva, N. L., Harlamovici, G. D., Dîşmeakova, T. K. şi Borovkova, G. G., Izv., Vîşşih Ucebn. Zavadenii Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 4, apr. 1973, p. 637–639.

Influenţa componentelor active asupra vitezei de transformare de fază a γ-Al_2O_3 — suport pentru catalizatorii alumino-oxidici. S-a studiat influenţa unor componente active asupra vitezei transformării polimorfe a γ-Al_2O_3 în sisteme formate din două componente — oxid de aluminiu—oxid metalic.
În cazul catalizatorilor conţinînd oxizi de vanadiu, fier, mangan şi cobalt, transformările de fază ale suportului au loc deja la 1000°C, iar în catalizatorii alumino-molibdenici, la 800—900°C, funcţie de concentraţia componentului activ. În intervalul de temperatură 800—1000°C, catalizatorii aluminocromici au o viteză a transformării fazice a suportului identică cu cea a oxidului de aluminiu.
Catalizatorul de aluminiu-nichel, cu un conţinut de NiO de 10%, s-a dovedit a fi ceva mai stabil decît γ-Al_2O_3. Se presupune că aceasta se datoreşte formării unei soluţii solide — $NiAl_2O_4$ — în oxidul de aluminiu.
La alegerea catalizatorilor alumino-oxidici pentru procese ce necesită temperaturi ridicate trebuie neapărat luată în consideraţie influenţa componentului activ asupra vitezei transformării polimorfe a suportului.

Kurkova, N. S., Kaţobaşvili, I. R. şi Akciurina, N. A., J. Prikl. Him. **46**, nr. 5, mai 1973, p. 1 002–1 007.

INGINERIE CHIMICĂ

Cauzele şi evaluarea tensiunilor reziduale. Este dată o privire de ansamblu asupra nivelului şi rezultatelor cu privire la cercetările din domeniul tensiunilor reziduale. Sînt date definiţiile tensiunilor reziduale şi prezentată problematica măsurătorilor acestor tensiuni. Se insistă asupra unor exemple ilustrative de formare de tensiuni reziduale. Legate de acestea sînt descrise problemele experimentale ale analizei tensiunilor reziduale şi discutate aspectele teoretice şi practice. În final se indică o cale pentru evaluarea cantitativă a tensiunilor reziduale în cadrul analizei de rezistenţă a unităţilor de construcţie.

Wolfstreg, U. şi Macheerrauch, E. Chem., Ing. Tech., **45**, nr. 11, iun., 1973, p. 760–770.

Caracteristicile dinamice ale proceselor de absorbţie însoţite de reacţii chimice. Au fost deduse ecuaţiile diferenţiale parţiale care descriu desfăşurarea proceselor de absorbţie însoţite de reacţii chimice în coloane cu umplutură. În urma rezolvării sistemelor de ecuaţii propuse, a rezultat că procesele de tipul celor cercetate reprezintă procese cu parametri distribuiţi. Soluţiile ecuaţiilor, obţinute cu ajutorul unui calculator, au indicat concordanţă cu datele practice.

Miklš, J., Ďuroš, J. şi Moncman, E., Chem. Prüm., **23 (48)**, nr. 5, mai 1973, p. 225–227.

Măsurarea concentraţiilor lîngă interfaţă în timpul transferului de masă lichid-lichid. Se descrie o metodă simplă şi rapidă de măsurarea concentraţiilor la interfaţă în timpul transferului de solut între două faze lichide nemiscibile. Metoda este o tehnică microinterferometrică, folosind o pană optică, similară celeia aplicată la măsurarea profilelor de concentraţii la cristale în creştere şi la stabilirea coeficienţilor de difuzie lichid-lichid.
Sînt prezentate date ilustrative pentru transferul de acetonă de la tetraclorură de carbon la apă.

Traher, A. şi Kirwan, D. J. Ind. Eng. Chem. Fundam., **12**, nr. 2, mai. 1973, p. 244–246.

Utilizarea evaporatoarelor cu arzător scufundat pentru concentrarea unor soluţii corosive din care se separă o fază solidă. I. Sistemul de evaporare. Pentru concentrarea prin evaporare a unor soluţii corosive (în special, acid sulfuric rezidual, acid fosforic, soluţii de săruri, ape reziduale), se pot utiliza cu succes sisteme de evaporare bazate pe transmisia directă a căldurii gazelor arse către soluţia evaporată, respectiv arzătoarele scufundate. Se prezintă diferite sisteme de arzătoare scufundate, în special cele utilizate pentru concentrarea soluţiilor sulfurice, rezultate din procesul de hidroliză, în industria albului de titan şi pentru concentrarea soluţiilor din băile de decapare.

Kutil, K., Technika Chem., nr. 51, 1973, p. 1–7.

COROZIUNE

Depunerea electrolitică a peliculelor din aliajul nichel-molibden din electroliţi pe bază de pirofosfat. Aliajele de nichel-molibden prezintă o mare stabilitate la coroziune şi se utilizează în industrie pentru protecţie anticidă. Din electroliţi pe bază de pirofosfat cu următoarea compoziţie chimică: pirofosfat de sodiu — 160 g/l; sulfat de nichel — 40 g/l; clorură de amoniu — 0,08—8 g/l şi în următoarele condiţii de lucru: pH = 8—8,5, temperatura 20—40°C, densitatea de curent catodică 0,5—5,0 A/dm², se pot depune aliaje de Ni—Mo cu un conţinut de 0,5—30% Mo. În funcţie de densitatea de curent utilizată, depunerile se pot obţine lucioase sau mate, lipsite de pori, cu o grosime de ordinul 3—4 microni. Electrolitul elaborat este stabil în lucru şi permite realizarea unor randamente de curent ridicate.

Stasov, A. A. şi Pasecinik, C. I., Izv. Vîşşih. Ucebn. Zaradenii, Him i Him. Tehnol., **16**, nr. 4, apr. 1973, p. 600–603.

Depunerea electrolitică a aliajelor de titan-nichel din electroliţi pe bază de sulfat. În vederea obţinerii unor depuneri pentru protecţia anticorosivă formate din aliaje de Ti—Ni, s-a folosit electrolitul de compoziţia: 24 g/l $Ti_2(SO_4)_3$; 26 g/l $NiSO_4\cdot7H_2O$; 13 g/l $(NH_4)_2SO_4$; 10 g/l Na_2HPO_4; 24 g/l NaF; 30 g/l $C_6H_5O_7Na_3\cdot nH_2O$; 8 g/l $C_6H_{12}O_6$. Condiţiile optime de lucru au fost: densitatea de curent 10 A/dm²; temperatura 25—30°C; pH 4,2—4,5. S-au obţinut aliaje cu un conţinut de 1—11% Ti, care, prin structura lor, constituie soluţii solide de substituţie a titanului în nichel.

Pervii, E. N., Presnov, V. A., Voloşin, A. G. şi Şofronkov, A. N., Ucr. Him. J., **39**, nr. 6, iun. 1973, p. 553–555.

Depunerea electrolitică şi unele caracteristici fizico-chimice ale depunerilor din aliajul Fe—Cr—Mn. S-a cercetat obţinerea electrolitică a unor pelicule din aliajul Fe—Cr—Mn, din baia de electroliză de compoziţia: 20 g/l $FeCl_2\cdot4H_2O$; 70 g/l $CrCl_3\cdot6H_2O$; 100 g/l $MnCl_2\cdot4H_2O$; 100 g/l glicocol. În cazul efectuării depunerii la temperaturi de 20—30°C, pH 3,0—3,3 şi la densităţi de

curent de 8—20 A/dm², se obţin depuneri cu un conţinut de 1—9% Mn, 25—44% Cr, restul fiind Fe. Aliajele obţinute prezintă o bună rezistenţă la coroziune şi o duritate mai ridicată decît cea a aliajelor de Fe—Mn, lipsite de crom.

Pimenova, K. N., Sobko, V. B. şi Kaliujnaia, P. F., Ucr. Him. J., **39**, nr. 6, iun. 1973, p. 549—553.

Coroziunea aparaturii în sinteza clorurii de alil. La fabricarea clorurii de alil (3-clorpropenei) au fost observate fenomene de coroziune însemnate la aparatura confecţionată din oţel, aparatură folosită pentru rectificarea produselor de clorurare a propenei.

S-a studiat comportarea a două tipuri de oţeluri, OL3 şi X18—H10T şi a unor aliaje în condiţiile distilării clorurii de alil şi a amestecului acesteia cu fracţia uşoară de la clorurarea propenei (1- şi 2-clorpropene) cu conţinut diferit de umiditate, precum şi în cazul saturării acestor produse cu acid clorhidric.

Se prezintă dependenţa vitezei de coroziune a oţelurilor amintite în blazul şi condensatorul coloanei de rectificare de conţinutul în apă: din clorura de alil şi din amestecul clorurii de alil cu 1- şi 2-clorpropenă, precum şi la rectificarea clorurii de alil în prezenţa acidului clorhidric.

Rezultatele experimentale au arătat că oţelul carbon şi multe alte materiale de construcţie folosite în mod curent în construcţia de utilaje chimice sînt inerte la acţiunea clorurii de alil şi a altor produse de clorurare a propenei în absenţa umidităţii.

Romanuşkina, A. E., Mamîlihina, M. V. şi Tereşcenco, L. N., Him. Promîşl., nr. 5, mai 1973, p. 348—350.

Oţeluri speciale combat coroziunea cauzată de ape de răcire cu conţinut de cloruri. În ultimii ani au fost folosite oţeluri speciale care s-au dovedit deosebit de eficace în medii corosive din procese industriale — cum sînt schimbătoarele de căldură. Din această categorie fac parte oţelurile Sandvik 3RE 60 şi 2 RK 65, cu un conţinut scăzut în carbon (0,03, respectiv 0,02%) şi cu un raport Cr: Ni de 18,5: 4,7, respectiv 19,5: 25,0; ele sînt rezistente la acţiunea apelor de răcire care conţin cloruri.

Sînt descrise unele aplicaţii ale schimbătorului de căldură construite din aceste oţeluri Cr/Ni (de răcire în instalaţii de amoniac, de desalinare a petrolului brut, de răcire a acizilor graşi pentru fabricarea margarinei, de răcire a apei de mare etc.). În final sînt indicate limitările folosirii oţelurilor (2 RK 65 sub 600°C, iar 3 RE 60 sub 325°C), precum şi probleme de cost, în comparaţie cu oţelul AISI 316.

Stevens, B. Process Eng., iun. 1973, p. 88—90.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reacţiile bifluorurii de amoniu cu V_2O_5 şi NH_4VO_3 şi proprietăţile termice ale oxofluovanadaţilor de amoniu. Bifluorura de amoniu, NH_4HF_2, se poate utiliza cu rezultate bune drept agent de fluorurare a unor oxizi şi săruri metalice, în vederea sintezei unor fluoruri complexe. S-au cercetat reacţiile dintre NH_4HF_2 şi V_2O_5 şi NH_4VO_3, precum şi caracteristicile termice ale compuşilor sintetizaţi. Prin încălzirea la 75°C a unui amestec intim de oxizi sau săruri de vanadiu cu NH_4HF_2, s-a obţinut compusul $(NH_4)_2 \cdot VO_2F_4$, care, prin încălzire pînă la circa 500°C, se descompune, cu formarea succesivă a compuşilor: $(NH_4)_2$, VO_2F_3 $(NH_4)_3V_2O_4F_5$, $NH_4VO_2F_2$.

Rakov, F. G., Marinina, L. K., Gromov, B. V. şi Olşevskaia, M. M. J. Neorg. Him., **18**, nr. 5, mai 1973, p. 1 220—1 223.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Determinarea condiţiilor optime pentru obţinerea acidului cianhidric şi a acetilenei din gaz metan şi azot la temperaturi ridicate. S-a cercetat în instalaţie-pilot influenţa raportului dintre azot şi gaz metan şi a valorilor consumurilor specifice de energie asupra randamentelor de obţinere a produselor de reacţie (HCN şi C_2H_2). S-au stabilit următoarele condiţii optime pentru obţinerea acidului cianhidric: raport N_2: CH_4 = 4,8: 1; energia specifică de 2,3 kWh/m³ la un consum specific de energie de 14 kWh/kg HCN. Consumul minim de energie pentru suma produselor C_2H_2 + HCN este de circa 7,3 kWh/kg, la un raport N_2: CH_4 = 0,5 şi la un consum specific de energie de 1,42—1,6 kWh/m³.

Ganz, S. N., Parhomenko, V. D., Krasnokutski, I. I. şi Poleancikov, O. I., Izv. Vîşih Ucebn. Zavadenii, Him i Him. Tehnol., **16**, nr. 5, mai 1973, p. 741—744.

Instalaţii moderne de alimentare cu curent continuu pentru obţinerea clorului prin electroliză. Există diferite posibilităţi tehnice pentru alimentarea cu curent continuu a instalaţiilor pentru obţinerea clorului prin electroliză, funcţie de natura celulelor şi de materialul din care sînt confecţionaţi anozii.

În lucrare sînt descrise două instalaţii care sînt tipice pentru un anumit domeniu de putere: una pentru o electroliză la 60 kA şi 90 V, iar cealaltă, cu trei grupe de redresoare a 85,5 kA şi 260 V. Repartizarea curentului continuu în aceste instalaţii se face prin transformatoare în trepte, şi apoi prin transductoare. În cazul cînd se renunţă la transductoare, trebuie mărit numărul de trepte. Folosirea de tiristrare nu prezintă avantagii faţă de utilizări de diode, şaltere în trepte sau transductoare ţinînd seamă de preţul ridicat al tiristoarelor. Sînt discutate posibilităţile de construcţii de instalaţii.

Glas, W., Chem., Ing. Tech., **45**, nr. 12, iun. 1973, p. 832—835.

Procedeu pentru producţia de SO_3. Se propune o nouă tehnologie de producere a acidului sulfuric sub presiune, în vederea obţinerii unor gaze cu un conţinut de 3—4% SO_3, utilizate în procesele de sulfonare. Procedeul constă în: arderea sulfului, oxidarea catalitică a SO_2 la SO_3, absorbţia SO_3 în astfel de condiţii de temperatură şi presiune, încît gazele reziduale să poată fi utilizate la sulfonare. Procedeul poate fi aplicat în instalaţiile existente pentru producerea H_2SO_4. Se prezintă fluxul tehnologic al procesului şi se dau principalele consumuri specifice.

Sojka, V. şi Ryttnauer, E., Technika Chem., nr. 51, 1973, p. 8—10.

Procedeu semiuscat de obţinere a clincherului de ciment pe bază de nămol belitic. Este deosebit de actual procedeul de valorificare a nămolului belitic (obţinut ca subprodus din procesele de sinterizare şi leşiere a materiilor prime aluminoase nebauxitice) în industria cimentului, pentru obţinerea clincherului de ciment Portland. S-a stabilit că în tehnologia cimentului, şarjele ce conţin nămol belitic, în care predomină silicatul bicalcic, se pot clincheriza în mod optim în cuptoare rotative prin procedeul semiuscat, arderea clincherului realizîndu-se în mod rapid, pe grătare speciale. Se dă compoziţia recomandată a şarjelor de clincher cu nămol belitic.

Cebukov, M. F., Ivanov, V. I. şi Piacev, V. A., Izv. Vîşih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 4, apr. 1973, p. 617—619.

Materiale de construcţie care accelerează descompunerea amalgamelor metalelor alcaline. Intensificarea procesului de electroliză a clorurii de sodiu în celulele cu catod de mercur este legată şi de găsirea unor căi de accelerare a fazei de descompunere a amalgamului de sodiu. În acest scop, s-au cercetat o serie de materiale de construcţie noi, cum sînt: carburile de titan, vanadiu, crom, wolfram şi borura de titan, care au fost supuse la acţiunea unor soluţii de 5—50 g/l NaOH, la temperatura de 83°C, în prezenţă şi în absenţă de aer. Cea mai mare stabilitate la acţiunea soluţiilor alcaline o prezintă carbura de titan, iar cea mai mică borura de titan. Coroziunea carburilor de vanadiu şi de wolfram este rapidă la început, dar apoi descreşte. Dintre materialele cercetate, carbura de titan ar putea constitui un material de construcţie adecvat pentru pilele de dezamalgamare.

Balej, J. şi Paseka, I., Chem. Prům., **23 (48)**, nr. 5, mai 1973, p. 235—238.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Proprietăţile fizico-chimice ale soluţiilor saturate din sistemul $CO(NH_2)_2$—$CuSO_4$—H_2O la 40°C. Amestecurile pe bază de uree şi sulfat de cupru prezintă interes practic ca microîngrăşăminte. În vederea stabilirii influenţei pe care o exercită variaţiile de temperatură asupra reacţiilor chimice în sistemul $CO(NH_2)_2$—$CuSO_4$—H_2O, s-a cercetat acest sistem la 40°C. S-a stabilit existenţa în sistem a compuşilor $4CO(NH_2)_2$—$CuSO_4 \cdot H_2O$ şi $CO(NH_2)_2 \cdot CuSO_4 \cdot 4H_2O$, care nu sînt descrişi în literatură. Au fost trasate

zotermele de solubilitate ale sistemului și s-au stabilit valorile densităților și ale viscozităților soluțiilor cercetate.

Ganz, S. N., Karcevski, A. V., Braghinskaia, R. I. și Selezneva, E. P., Izv., Vîsșih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 5, mai 1973, p. 663–665.

Cercetarea unor caracteristici ale azotatului de amoniu-bor. Au fost elaborate două variante tehnologice pentru obținerea unui nou microîngrășămînt cu bor — azotat de amoniu și bor: 1) prin tratarea cu amoniac a unei soluții azotice, obținute în urma atacului cu HNO_3 a minereului de bor; 2) prin neutralizarea cu amoniac a unui amestec de acid boric și acid azotic. Au fost deduse ecuațiile empirice pentru calculul densității, viscozității și căldurii de formare a soluțiilor apoase de îngrășămînt mixt, în funcție de concentrația acestora.

Moldakulov, M., Kim Lin Zu, Toroceșnikov, N. S. și Miasnikova, V. F., Izv. Vîsșih Ucehn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 5, mai 1973, p. 737–740.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza unor compuși cu activitate fungicidă potențială. Pe baza faptului că atît ditiocarbamații, cît și compușii cu inel tiazolic manifestă activitate fungicidă, au fost sintetizați compușii care conțin atît un inel tiazolic, cît și o structură de ditiocarbamat.

În lucrare se descrie sinteza a 12 noi esteri alchilici ai acizilor 1, 3, 4-tiadiazol-(5-metil-1, 3, 4-tiadiazol sau 5-trifluormetil-1, 3, 4-tiadiazol-2-il-carbamici, în care grupa alchil este metil, etil, *n*-propil sau carbetoximetil. Sînt prezentate randamentele sintezelor (85—90%), punctele de topire și datele microanalitice ale acestor produse.

Shams El-Dine, Sh. A. și Clauder, O., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **76** (3), 1973, p. 295–297.

Proprietățile ortoesterilor și folosirea lor în sinteza organică. S-au sistematizat datele de literatură privind proprietățile ortoesterilor și utilizarea lor în sinteza organică.

Sînt discutate: structura și reactivitatea ortoesterilor, reacțiile lor cu substanțe anorganice avînd caracter acid (BF_3, H_2S, B_2O_3, P_2O_5); înlocuirea grupelor alcoxilice (reacțiile cu alcooli, fenoli, acizi carboxilici, anhidride ale acizilor carboxilici și mercaptani) și activitatea în reacții de alchilare ale acizilor carboxilici, fenolilor și unor amine; sinteza acetalilor și esterilor enolilor; reacțiile cu esterii vinilici și analogii acestora; reacțiile cu compușii organometalici.

În continuare se descriu reacțiile ortoesterilor cu substanțe conținînd o grupare metilenică activă: cu compuși din seria alifatică și cu compuși heterociclici cetometilenici cu aplicații în sinteza coloranților cianinici; reacția ortoesterilor cu substanțe conținînd o funcție aminică, metodă de sinteză de compuși neciclici și ciclici și reacții de condensare cu trei componente.

Se prezintă și mecanismele unor reacții la care iau parte ortoesteri.

Articolul are 278 de referințe bibliografice.

Mejeriţkii, V. V., Olehnovici, E. P. și Dorofenko, G. N., Usp. Him., **42**, nr. 5, mai 1973, p. 896–940.

Izomerizarea izobutilenoxidului la alcool metalilic. Oxizii olefinici sînt compuși cu reactivitate ridicată; sub influența diferiților agenți se pot izomeriza la aldehide, cetone, alcooli nesaturați.

Se cercetează reacția de izomerizare a izobutilen-oxidului la alcool metalilic pe un catalizator de fosfat de litiu la 170—230°C și la viteze volumare de 1—4 ore^{-1}.

Sînt prezentate schema instalației; influența temperaturii și vitezei volumare asupra transformării izobutilenoxidului și asupra conversiei la alcool metalilic și aldehidă izobutirică; curbele cinetice (160—180°C) ale transformării izobutilenoxidului și determinarea constantelor de viteză și energiilor de activare ale reacției de izomerizare.

Rezultatele obținute au arătat că în condițiile alese (temperatură 210°C, viteză volumară 1—1,5 h^{-1}) reacția de izomerizare are loc cu o conversie de peste 90%, conversia la alcool metalilic fiind de 94%, iar la aldehidă izobutirică, de 6%.

Farberov, M. I., Bondarenko, A. V., Țiliurik, T. V. și Obuhov, V. M., J. Prikl. Him., **46**, nr. 5, mai 1973, p. 1 091–1 095.

Alchilarea benzenului cu olefine pe zeoliți în prezența CO_2. Proprietățile catalizatorilor zeolitici depind în mare măsură de condițiile prelucrării lor și de condițiile de utilizare. S-a urmărit stabilirea influenței bioxidului de carbon asupra reacției de alchilare a benzenului cu etilenă și propenă în prezență de fojaziți sintetici.

Experimentările s-au efectuat la presiune atmosferică, temperaturi cuprinse între 275 și 325°C, într-o instalație continuă. Catalizatorii (CaY, CoY, SrY, NbCaNaY) s-au preparat prin schimb ionic din NaY avînd un raport molar de $SiO_2/Al_2O_3 = 4{,}4$.

Principalele produse de reacție au fost, în cazul propenei, cumenul și diizopropilbenzenului, iar în cazul etilenei — etilbenzenul și dietilbenzenul.

Adăugarea la amestecul de reacție de CO_2 gazos în proporție de 20—40% din greutatea catalizatorului (9—38% din greutatea benzenului) duce la creșterea randamentului produselor de alchilare de 2—4 ori față de experiențele în care nu se utilizează gaz purtător sau se folosește azot.

Isakov, I. I., Mihancev, H. M. și Kalinin, V. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 5, mai 1973, p. 1 138–1 140.

Esteri arilvinilici din hidroperoxizi. Esterii arilvinilici α-substituiți se obțin prin diferite metode, cea mai importantă fiind metoda Favorski.

S-a studiat reacția mono- și di-hidroperoxizilor terțiari arilalchilici și a hidroperoxizilor secundari arilalchilici cu benzosulfoclorură în mediu de piridină la 30°C.

Din hidroperoxizii arilalchilici secundari nu s-au obținut esterii arilvinilici corespunzători, aceștia descompunîndu-se cu formare de cetone; din hidroperoxid de α-feniletil și difenilmetil s-au obținut în urma reacției cu benzosulfoclorură, acetofenonă și benzofenonă.

Reacția hidroperoxizilor terțiari arilalchilici s-a studiat pe modelul hidroperoxidului $C_6H_5(CH_3)$ RCOOH unde R = CH_3, C_2H_5, $(CH_3)_2CH$ — precum și a hidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen care reacționează cu formare de esteri α-substituiți.

Iablokov, V. A. și Petrova, S. A., J. Org. Him., **9**, nr. 5, mai 1973, p. 995–997.

Reacții de substituție homolitică la atomul metalic din compușii organometalici. Substituția homolitică la atomul de metal are loc la un număr mare de compuși organometalici ai metalelor netranziționale, ca urmare a reacției cu radicalii liberi, purtători ai centrului activ pe atomii de oxigen, azot și sulf.

Se descriu: reacțiile homolitice de substituție la atomul de metal (oxidarea compușilor elemento-organice; reacția radicalilor RO., acil, cu atomul metalic al compușilor organometalici; reacția alchilmetalelor cu radicalii cu centrul activ la atomul de azot și la atomul de metal; substituția homolitică la atomul metalic în urma reacției cu radicalii alchil).

Se examinează în detaliu unele reacții decurgînd cu participarea compușilor organometalici (polimerizarea radicalică) și se descrie utilizarea reacțiilor de substituție homolitică a grupelor legate de atomul metalic în sinteza organică.

Articolul are 75 de referințe bibliografice.

Milovskaia, E. B., Usp. Him. **42**, nr. 5, mai 1973, p. 881–895.

Folosirea bromurii de aluminiu în sinteza β-bromvinilcetonelor. Reacția clorurilor acide cu acetilena în prezența clorurii de aluminiu este larg aplicată la obținerea β-clorvinilcetonelor.

S-a studiat reacția bromurilor acide cu acetilena și bromura de aluminiu, stabilindu-se că această reacție este o metodă comodă de obținere a β-bromvinilcetonelor.

Spectrele RNP a β-bromvinilcetonelor arată că se formează în special izomeri *trans*.

Se descrie modul de sinteză a β-bromvinilcetonelor (1-brom--1-buten-3-onă, 1-brom-1-penten-3-onă, 1-brom-1-hexen-3--onă, 1-brom-5-metil-1-hexen-3-onă, 1,4-dibrom- 1-penten-3 -onă, 1-brom-3-fenil-1-propen-3-onă), care s-au obținut cu randamente de 33—84,7%.

Substanțele sînt stabile în decurs de o lună, cu excepția β-bromvinilmetilcetonei, care polimerizează repede.

Savenkov, N. F., Hohlov, P. S., Nazarova, T. A. și Mocialkin, A. I., J. Org. Him. **9**, nr. 5, mai 1973, p. 888–889.

Reacţia Prins cu ciclopentenă şi sinteza 2-ciclopentenilcarbinolului. Se descrie aplicarea reacţiei Prins la ciclopentenă, cu obţinere de 2-ciclopentenilcarbinolului — materie primă pentru obţinerea de tiapentalani.
În reacţia dintre ciclopentenă, formaldehidă şi acid clorhidric se formează un amestec de *cis-* şi *trans-* 4,5-trimetilen-1,3-dioxan (0,8%) în raport de 2:1, *trans*-6-clor-*cis*-3-oxabiciclo [3,3,0]octan (5,5%), *trans*-8-clor-*cis*-3-oxabiciclo [3,2,1]octan (5,5%) şi *cis-* şi *trans*-1-oximetil-2-clorciclopentani (sau a formalului acestora) (50%), în raport de 1:9.
Dehidroclorurarea amestecului de formal a 1-oximetil-2-clorciclopentanilor, urmată de metanoliză, duce la formare de 1- şi 2-ciclopentenilcarbinol (în raport de 1:9).
Reacţia Prins cu ciclopentena decurge nestereospecific, ceea ce se explică prin formarea, în prima etapă, a unui carbocation liber.

Volînskii, N. P., Galpern, G. D., Sişkovskaia, N. G., Koşevnik, A. I. şi Barîkina, L. R., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Himi., nr. 5, mai 1973, p. 1 080–1 085.

MEDICAMENTE

Derivaţi bazici ai difenilmetanului cu acţiune central depresivă. Clordiazepoxidul (7-clor-2-metilamino-5-fenil-34-1,4-benzodiazepin-4-oxid) are o acţiune slab sedativă, relaxantă de muşchi şi anticonvulsivă, similară, dar mai intensă, decît cea a meprobamatului şi clorpromazinei. Comportare similară au şi alţi derivaţi ai 1,4-benzodiazepinei sintetizaţi ulterior.
Este descrisă sinteza a şapte noi derivaţi bazici ai difenilmetanului care au o oarecare asemănare structurală cu metaboliţi ai 1,4-benzodiazepinelor. Aceşti compuşi manifestă, funcţie de doza administrată o acţiune fie stimulantă, fie depresivă asupra sistemului central.
Din cercetările farmacologice efectuate rezultă că acţiunea specifică a 1,4-benzodiazepinelor este legată de inelul diazepinic.

Oelschläger, H., Behrendt, W. A. şi Hoffmann, H., Arzneim-Forsch. (Drug Res.), **23**, nr. 6, iun. 1973, p. 802–806.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Prepararea acidului tereftalic folosind paraldehida drept promotor. Oxidarea cu aer, în fază lichidă, a *p*-xilenului la acid tereftalic este calea cea mai importantă pentru obţinerea unor materii prime pentru fibre şi filme poliesterice. Această metodă poate fi efectuată industrial prin diferite procese, folosind promotori alături de catalizatori metalici.
Într-un nou proces, dezvoltat pentru industrie, la oxidarea *p*-xilenului la acid tereftalic se foloseşte drept promotor paraldehidă în soluţie de acid acetic împreună cu un catalizator de cobalt. Paraldehida este mai eficientă şi dă randamente mai ridicate în acid acetic decît acetaldehida sau metil-etil-cetona, folosite, de asemenea, drept promotor. Ca intermediar la oxidarea paraldehidei rezultă eterul *bis* (1-acetoxietilic).
Sînt indicate condiţiile de lucru pentru oxidarea paraldehidei în vederea obţinerii acidului tereftalic pur (99% puritate) cu un randament peste 97%.

Nakaoka, K., Mijama, Y., Matsuhisa, S. şi Wakamatsu, S., Ind. Eng. Chem. Res. Develop., **12**, nr. 2, iun. 1973, p. 150–155.

Condensarea acidului 3-hidroxi-2-naftoic cu formaldehidă. Acidul 3-hidroxi-2-naftoic poate fi condensat cu formaldehidă formînd bis (2-hidroxi-3-carboxi-s-naftil)metan, adică acidul metilen-*bis*-(naftoic). Metoda indicată în literatură nu este însă adecvată pentru a fi aplicată în industrie, întrucît mediul de reacţie fiind acidul acetic, se ivesc dificultăţi de mînuire şi de alegerea materialului de construcţie a instalaţiei.
Ca urmare, au fost efectuate diferite reacţii cu scopul de a se stabili în ce măsură pot fi reduse cantitatea de acid acetic glacial folosită ca mediu, cum şi cantitatea de catalizator (H_2SO_4). De asemenea s-a studiat influenţa duratei de reacţie şi a raportului molar între reactanţi asupra randamentului reacţiei. S-a dedus că, acidul metilen-bis-(naftoic) poate fi preparat în mediu apos, fără adăugare de cantităţi apreciabile de catalizator şi în condiţiile stabilite de cercetări. Metoda propusă elimină, deci, costul acidului acetic şi al catalizatorului şi reduce problema instalaţiilor.

Kondekar, N. şi Potnis, S. P., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **12**, nr. 2, iun. 1973, p. 135–137.

Influenţarea repartiţiei produselor prin variaţii periodice de concentraţii la oxidarea de hidrocarburi. Influenţarea selectivităţii la reacţii paralele şi consecutive este de deosebit interes pentru economicitatea unui proces.
În lucrare este studiată experimental îmbunătăţirea selectivităţii unor produse intermediare prin conducerea periodică a procesului la oxidarea unor hidrocarburi pe catalizator de reţea de platină. Durata perioadei a fost variată între 0 şi 120 s. Prin modul de lucru periodic la conversii mari se poate înlătura ivirea unor probleme de temperatură în condiţii staţionare. Astfel, la oxidarea butanului, pe durata perioadei, temperatura medie a catalizatorului a putut fi potrivită la 252—332°C. Prin conducerea procesului a putut fi demonstrată influenţabilitatea repartiţiei produselor la oxidarea ciclohexenei. Funcţie de durata perioadei, selectivitatea formării oxidului de carbon ca produs intermediar poate fi variată între limitele 7 şi 55%.

Wandrey, Ch. şi Renken, A. Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 12, iun. 1973, p. 854–859.

Sinteza unor stabilizatori macromoleculari pe bază de α- şi β-naftoli. Antioxidanţii de tip fenolic sînt inhibitori eficienţi ai reacţiilor cu radicali liberi şi — spre deosebire de stabilizatorii din seria aminelor — nu sînt toxici şi nu duc la închiderea culorii materialelor plastice sau cauciucurilor.
Derivaţii alchilici ai naftolilor se obţin prin alchilarea naftolilor cu alcooli, halogenuri de alchil şi olefine, în prezenţa acizilor fosforic, sulfuric sau fluorhidric, clorurilor de staniu, zinc, aluminiu, schimbătorilor de ioni şi a altor catalizatori de tip acid.
Se face o trecere în revistă a datelor de literatură existente privind alchilările α- şi β-naftolului (cu ciclohexanol, 1-etil- şi 2-metilciclohexanol, 1,3-dimetilciclopentanol-1, alcooli izoamilic, terţiar amilic, izobutilic, terţiar butilic, benzilic, clorură de *terţ*-butil, clorură de benzil, bromură de *n*-butil etc.) şi a catalizatorilor utilizaţi (acid fosforic, clorură de zinc anhidră, H_2SO_4 anhidru, cationit KY-2, clorură de aluminiu anhidră etc.) în aceste reacţii.
Articolul are 65 de referinţe bibliografice.

Starkov, S. P. şi Mosteaev, E. I., Him. Promîşl. nr. 5, mai 1973, p. 340–343.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea prin extracţie şi fotometrare a litiului în materiale cu conţinut ridicat de fier. A fost pusă la punct o nouă metodă pentru determinarea litiului în materiale cu conţinut ridicat de fier (oxizi de fier, ferite, oţeluri ş.a.). Metoda se bazează pe separarea litiului de celelalte elemente prin extracţie cu un amestec special preparat, pe bază de tetraclorură de carbon şi tributilfosfat. În cazul prezenţei în soluţie a unor cantităţi mari de fier (peste 50 mg), se face o extracţie prealabilă a fierului cu tributilfosfat. La conţinuturi relativ mici de fier (sub 50 mg), acesta se maschează cu glicerină. Metoda permite determinarea unor cantităţi de litiu de ordinul 0,005%, cu o precizie satisfăcătoare. Durata unei determinări este de 30—40 minute.

Vaşun, Z. M. şi Şevciuc, I. A., Ucr. Him. J., **36**, nr. 6, iun. 1973, p. 609–611.

Microdeterminarea fotometrică a aluminiului cu Arsenazo III. În continuarea cercetărilor cu privire la complexarea între Al^{3+} şi Arsenazo III s-a studiat aplicarea în analitică a acestei reacţii.
Complexul violet format între Al^{3+} şi Arsenazo III în domeniul de *p*H 2—8, dă un spectru de absorbţie cu două vîrfuri — la 550 şi 583 nm — absorbanţa maximă fiind la *p*H = 4. Absorbtivitatea molară este 19 800 ± 200 la *p*H = 3,5 şi 23 500 ± 200 la *p*H = 5,0, sensitivitatea spectrometrică corespunzătoare fiind 0,0014 μg Al. cm^{-2} şi 0,001 μg Al. cm^{-2}, pentru A = 0,001. Legea lui Beer este respectată în domeniul 0,01—0,60 μg Al. ml^{-1} la *p*H = 3,5.
Este descrisă determinarea fotometrică a Al şi aplicarea ei în cazul calcitei. S-a stabilit prin metode statistice că sensitivitatea reacţiei la *p*H = 3,5 este de 0,01 μg Al. ml^{-1}.

Mikhaylova, V. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **76**, (3), 1973, p. 221–228.

ECONOMIE

Necesarul în perspectivă de îngrășăminte cu magneziu în R. S. Cehoslovacă și posibilitățile de producere ale acestora. În legătură cu intensificarea continuă a producției agricole, pe plan mondial se pune din ce în ce mai acut problema creșterii consumului de microîngrășăminte, printre care un loc important îl dețin îngrășămintele cu magneziu. Problema este deosebit de actuală pentru R. S. Cehoslovacă, unde, în diferite regiuni ale țării, s-a constatat lipsa unor cantități suficiente de magneziu în soluri.
Luînd în considerare sărăcirea solului în magneziu, datorită culturilor cerealiere și analizînd necesarul în perspectivă al culturilor care consumă îngrășăminte cu magneziu, s-a evaluat un consum anual, în perspectivă, de circa 200—250 mii t MgO. Se prezintă rezervele de minereuri care vor servi drept materie primă pentru dezvoltarea industriei de îngrășăminte cu Mg în R. S. Cehoslovacă.
Novák, M., Chem. Prům., **23**, nr. 5, mai 1973, p. 276—279.

DIVERSE

Gaze nocive indică calea pentru mărirea duratei instalațiilor prin filtrare catalitică redox. Procesul de ardere catalitică este o metodă stabilită pentru distrugerea substanțelor nocive, dar necesită temperaturi între 400, 1100°C. Și filtrarea gazelor nocive și a aerului are numai succes parțial întrucît poluanții antrenați trec deseori în atmosferă, dacă temperatura se ridică peste 40°C.
Ca urmare a problemelor ridicate, s-a pus la punct un nou mediu filtrant, numit Collosanilan, care adsoarbe gazele nocive sau mirositoare, le descompune și le distruge chimic înainte de a fi evacuate în atmosferă. Substanțele active în Sanilan sînt în esență catalizatori redox prinse într-o spumă poliuretanică rigidă, produsul finit este granulat. Acțiunea Sanilanului constă în combinarea efectelor fizice și chimice.
Catalizatorul poate fi utilizat în domeniul de temperatură 90°C la sub zero.
Sînt arătate rezultatele experimentale obținute cu hidrogen sulfurat, acid butiric, oxizi de azot etc.
Westmore, L., Proces. Eng. iun. 1973, p. 125—126.

Acțiunea reacțiilor la suprafață ale bioxidului de titan asupra valorii de întrebuințare a unor preparate farmaceutice. II. Legarea săpunurilor invertite pe bioxid de titan coloidal în prezența unor anioni și cationi anorganici. Pe suprafața pigmentului alb bioxid de titan, legăturile libere ale rețelei cristaline pot fi saturate cu grupe hidroxil, în modul acesta imprimîndu-se substanței proprietăți amfotere, funcție de reactivitate diferențială. Astfel, în mediu acid, pînă la jumătate din grupele hidroxil sînt accesibile unui schimb anionic, iar în mediu neutru pînă la alcalin pot avea loc un schimb cationic. Această comportare, are importanță pentru valoarea de întrebuințare a unor preaparate cationice conservante de tip săpunuri invertite, cînd în diferite forme de medicamente (de exemplu: loțiuni, alifii, pudre lichide) există cantități de bioxid de titan pînă la 20%.
Interacțiunile între bioxid de titan și clorura de tetradecilpiridinin sînt determinate de procese de schimb ionic la dublu strat electric de la interfața bioxidului de titan coloidal. Cantitatea de agent activ de suprafață adsorbită depinde de conținutul în electrolit care influențează echilibrul de schimb la interfață și comportarea la agregare a cationilor amfifili.
Rupprecht, H. și Biederman, M., Parm. Ind., **35**, nr. 6, iun 1973, p. 353—355.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere; Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 137/7369/1972

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE,
COSMETICĂ,
COLORANȚI ȘI LACURI

INTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE

IAȘI — Str. VALEA LUPULUI — Telefon: 1.48.30 MUNICIPIUL IAȘI

Întreprinderea de antibiotice — Iași, realizează o gamă variată de antibiotice și derivați, vitamine, hormoni, unguente și supozitoare pentru uz uman și uz zooveterinar.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active, — al stabilității lor în timp. Aceasta garantează eficacitatea terapeutică a produselor fabricate. Datorită calităților, medicamentele realizate de Întreprinderea de antibiotice — Iași, sînt apreciate în străinătate, ele fiind exportate în prezent în peste 30 de țări din Europa, America de Sud, Asia etc.

Dintre produsele pentru export, menționăm:

- PENICILINĂ G. (SARE DE POTASIU)
- PENICILINĂ V. (FENOXIMETIL PENICILINA)
- TETRACICLINĂ BAZĂ
- TETRACICLINĂ CLORHIDRAT
- ERITROMICINĂ BAZĂ
- GRIZEOFULVINA
- STREPTOMICINA
- MOLDAMIN
- EFITARD
- TRIPEDIN
- AMPICILIN FLAC. ȘI VRAC
- METICILIN
- OXACILIN FLAC. ȘI VRAC
- ERITROMICINĂ LACTOBIONAT
- SOLVOCILIN I.M. ȘI I.V.
- PROPIONIL ERITROMICINĂ
- ACID AMINOCAPROIC SUBSTANȚĂ

Unguente printre care:

- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT
- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT ȘI HIDROCORTIZON
- DECADERM
- TUMIZON
- FENILBUTAZONĂ
- CORTIZON
- CORNEMIN
- BENTODERM
- HEMORZON ETC.

Supozitoare printre care:

- ACALOR
- AMINOFENAZONĂ
- LIZADON
- NIZOTIN
- ALGOCALMIN ETC.

DEZVOLTAREA PE CARE O CUNOAȘTE ÎNTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE — IAȘI, VA PERMITE ÎMBOGĂȚIREA PALETEI SALE DE PRODUSE

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

COMUNA IȘALNIȚA — JUD. DOLJ

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min. 99 % vol. oxigen
tip 98 min. 98 % vol. oxigen
tip 97 min. 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min. 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrășământ agricol granulat, conținut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT:

tip — min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46,2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95 %
ACID ACETIC 98,5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ȘI FARMACEUTIC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

PRODUCE:

PRODUSE CLOROSODICE

- Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
- Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%.
- Sodă calcinată
- Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
- Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
- Silicat de sodiu soluție

POLICLORURA DE VINIL OLTVIL °

Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D

S 64—D

S 67—D

S 70—D

S 72—D

ALCOOLI — oxo

Octanol (2-etilhexanol)

n-Butanol

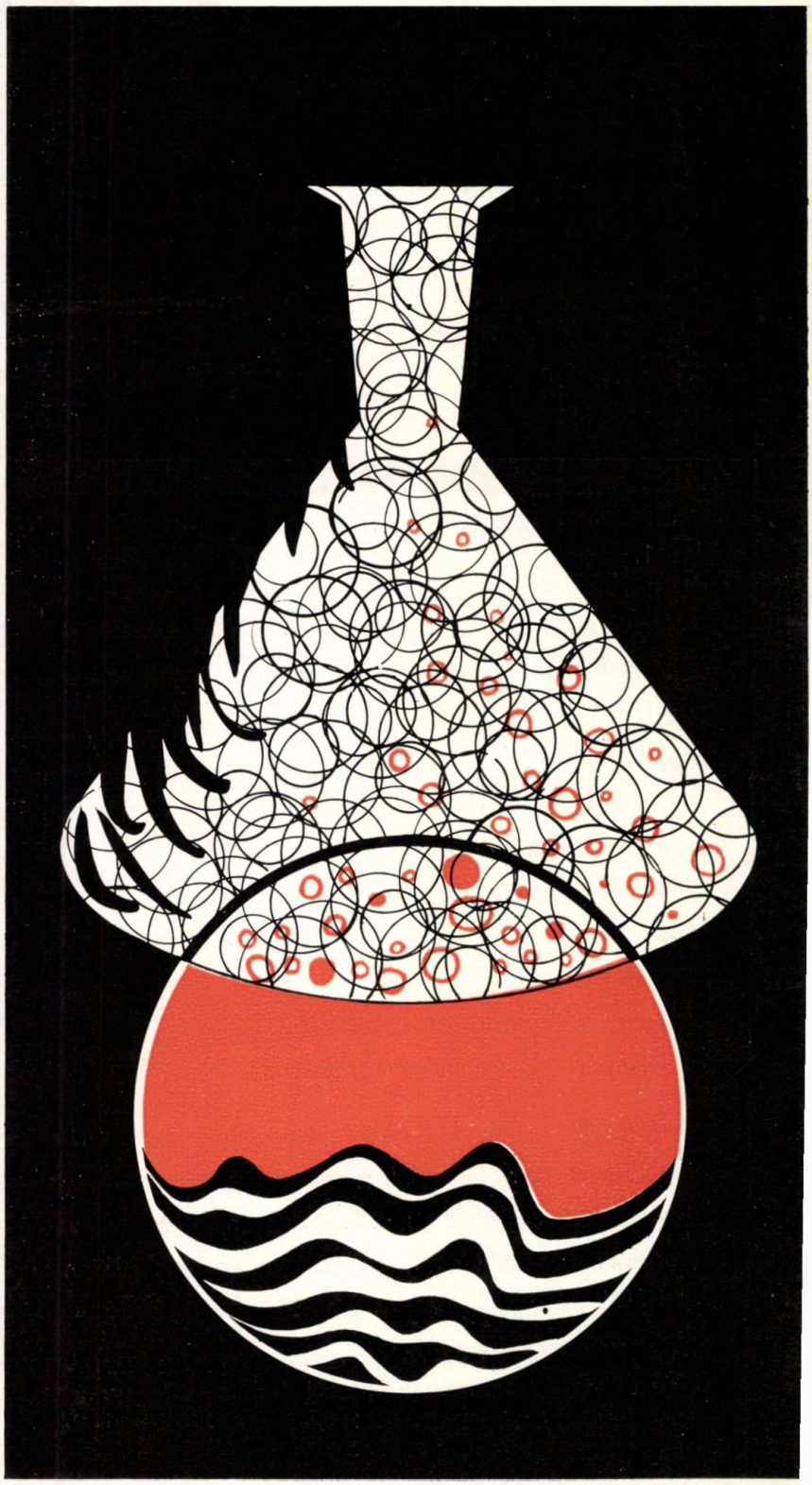
izo-Butanol

PRODUCĂTOR:

Centrala industrială
de Produse Anorganice-
Rîmnicu Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel. 16.100 ✦ Telex: 018416

Centrala Industrială De Produse Anorganice

Rîmnicu Vîlcea



EXPORTATOR:

CHIMIMPORT — BUCUREȘTI, Bd. Republicii nr. 10
Tel. 16.06.36 ✦ Telex: 184—185

ÎNTREPRINDEREA DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ ȘI UTILAJE SPECIALE

București IV, Bd. Ion Șulea 313
Telefon: 21.49.40 — 21.21.60 ✧ Telex: 011613

Creată în scopul combaterii coroziunii valorifică în prezent o experiență de aproape 20 de ani de activitate în domeniul utilizării materialelor nemetalice în lucrări de protecție, construcții de utilaje, instalații, etc.

PRODUCE utilaje, subansamble, instalații și protecții din materiale termoplastice :

- utilaje și instalații tehnologice diverse (rezervoare 1000 l., 2000 l., 3 mc).
- instalații pentru tratarea chimică a apei TISAR tip 1, 2 și 3
- instalații de ventilație din PVC dur
- platforme electroizolante din polistiren antișoc
- robinete de trecere din PVC cu o tijă înclinată
- robinete de trecere din PVC cu tijă dreaptă.

PRODUCE utilaje, instalații și elemente de protecție cu materiale carbografitice :

- schimbătoare de căldură
- pompe centrifugale monoetajate
- robinete cu cap
- ejectoare
- plăci și cărămizi pentru protecții
- corpuri de umplutură (tip Raschig)

PRODUCE organe de închidere protejate cu elastomeri :

- robinete din fontă cu membrană și trecere liberă
- robinete din fontă cu diafragmă și închidere pe punte
- robinete din fontă protejate cu ebonite, acționate pneumatic.

PRODUCE și livrează o gamă largă de materiale pe bază de elastomeri naturali și sintetici (vulcanizabile sau autoreticulabile mai dure), destinate protecțiilor anticorosive pe metal, beton, lemn etc.

PRODUCE materiale peliculogene pentru protecții anticorosive, grunduri și amorse.

Centrala de utilaje automatizări și reparații pentru industria chimică

EXECUTĂ protecții anticorosive prin placări cu plăci din PVC, polietilenă, polistiren, polipropilenă, pe metal, beton și lemn.

EXECUTĂ protecții de utilaje metalice cu folii de plasticuri pe bază de cauciucuri sintetice și naturale rezistente la medii corosive industriale, cum sînt:

- protecții destinate industriei acidului fosforic
- protecții destinate industriei textilelor (inclusiv pentru cilindri tambur)
- protecții destinate industriei galvanotehnice
- protecții destinate industriei clorosodicelor (inclusiv celulelor de electroliză)
- protecții pentru instalații de tratare și demineralizarea apei
- protecții rezistente la medii acide și alcaline
- protecții rezistente la medii și solvenți organici
- protecții rezistente la eroziune — abraziune
- protecții cu materiale autoreticulabile (nevulcanizate)
- protecții rezistente la temperaturi de regim de + 100°C

EXECUTĂ protecții cu materiale peliculogene :

- bachelitare (armată sau nearmată)
- epoxidare (peliculogenă, armată sau nearmată)

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

UREE GRANULATĂ

- Conţinut în azot de 46% şi conţinut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

TREI TIPURI DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 16—48—0 (16% N; 48% P_2O_5 0 % K_2O)
II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; 0 % K_2O)
III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAŢIA 95,5—98,5%
ÎNGRĂŞĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K.
FLUOROSILICAT DE SODIU

CENTRALA DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — CRAIOVA

Adressez vos commandes pour l'année 1974

à

« ROMPRESFILATELIA »

Entreprise de commerce extérieur

spécialisée exclusivement en exportation et importation de presse et filatélie.

POB 848 — 2001 * Telex 011631 * BUCHAREST — ROMANIA

NOS CORRESPONDANTS A L'ÉTRANGER

ARGENTINIEN: Libreria Hachette S. A. Rivadavia 739/43 Buenos Aires

BELGIEN: Du Monde Enteir — 5, Place St, Jean, Bruxelles; Agence Messageries de la Presse — Rue du Percil 14—22, Bruxelles; Wander, Mustraat 10, 3000 Lourvain

BULGARIEN: Hemus — Bd. Rousky 6, Sofia,

CHINESISCHE VOLKSREPUBLIK: Waiwen Shudian, POB 88, Peking

DEUTSCHE BUNDESREPUBLIK: Kubon & Sagner, POB 68 — München 34; W. E. Saarbach G.m.b.H. 5, Köln, 1 Postfach 1510

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK: Deutscher Buch Ex. u. Import — Leninstrasse 16, Leipzig 701.

FINNLAND: Akateemien Kirjakuppa — POB 128, Helsinki 10.

FRANKREICH: Hachette — 79 Boulevard Saint-Germain 17 Paris 6; Nouvelles Messageries de la Presse Parisienne — 111, Rue Réaumur 75, Paris 2; Agence Littéraire et Artistique Parisienne 23, Rue Royale, Paris 8; Office International de Dokumentation et Librairie 48, Rue Gay Lussac Paris 5; Dawson-France 4, Rue du Faubourg Poissonière 75, Paris 10; Club du Livre Technique 1, Rue de Turbigo, Paris 1; Messageries du livre — Importation — 116, Rue du Bac, Paris 7; Europériodipues S. A. 72, Bd. Semard, 92 Saint Cloud.

GROSSBRITANNIEN: Collet's Holdings Ltd., Denington Estate London Road Wellingborough Northans; Abakos, Kent Ltd. 24, Upder Grosvenor Road Tombridge Wells, Kent, Central Books Ltd., 37, Grays Inn Road, London WC 1; R. Maxwell, 4—5 Fitzroy Square, London WI; Academic Press Berkeley Square House, Berkeley Square, London WI; WM Dawson & Sons Ltd. Cannon House, Macklin St. London WC 2; Bailey Subscription Agents Ltd. Warner House, Folkestone, Kent, England; Blackwell Scientific Publications Ltd. 5, Alfred Street, Oxford OX 1, 4 HB; Central Books Ltd. 37, Grays Inn Road, London WC 1; Pergamon Press Ltd. Headington Hill Hall Oxford, Oxford 64881; Robert Maxwell & Co., Ltd. 4—5 Fitzroy Square, London W 1.

HOLLAND: Swets & Zeitlinger 487 Keizersgracht Amsterdam C; Antiquariat Junk Waldenstraat 10; Jochen Boekhandel Pegasus Leidsestraat 25 Amsterdam; Intertaal Van Baerlesstraat 150, Amsterdam Zuit; Meulenhoff Beuilingstraat 2, Amsterdam C.

ISRAEL: Haiflepac Ltd., 11, Arlosoroff Street— Haifa; Lepac Ltd., 15, Rambam Street, Tel Aviv.

ITALIEN: So-Co. Lib. Ri Export-Import, Piazza Margana 33, Roma; Libreria Commissionaria Sansoni SpA Via Lamarmora, 45, 50121 Firenze, Italia

JAPAN: Nauka Ltd., 30—19 Minami-Ikebukuro 2; Chome Toshima-Ku, Tokyo.

JUGOSLAWIEN: Jugoslavenska Knjiga-Terazije 2; Forum, 1, Vojvode Misica-Novisad; Prosveta Terazije 16/1, Beograd; Libertatea Z. Zrenjanina, 7, Pancevo.

CANADA: Co-operative Bookshop Ltd., 882, Main Street Winipeg; International Subscription Agency-Periodics 5090 Papineau, Montreal 34.

KOREANISCHE VOLKSDEMOKRATISCHE REPUBLIK: Chulphanmul Phenian.

KUBA: Cubartimpex Simon Bolivar, Palacio Almado 1, Building 1 La Habana.

MONGOLEI: Mongolgosknigotorg — Ulan Bator.

NORWEGEN: Norsk Bokimport — POB 3267 — Oslo.

NIEDERLANDE: Martinus Nijhoff, POB 269 Den Haag; Swets & Teilinger, Keisesgracht 471—487.

ÖSTERREICH: Globus-Zeitungen — 1200 Wien, Höchstädtplatz

POLEN: Ruch-ul. Wilcza 46. Warszawa.

PORTUGAL: Libreria Buchholz-Lissabonna, Avda. Liberdade, Libreria-Buchholz LDA, Rua Duque de Palmela 4, Lissabonn,

SCHWEDEN: D. C. Fritze — Fredgatan, 2, Stockholm 16

SCHWIEZ: Pinkus & Cie, Froschaugasse, 7, Zürich.

SOWJETUNION: Mejdunarodnia Kniga, Moskva — G—200.

SPANIEN: Libreria y Exposicion Buchholz S.A. Avda. Calvo Sotelo 3, Apartado 1040, Madrid 4; Libreria Herder, Calle de Malmos 26, Barcelona.

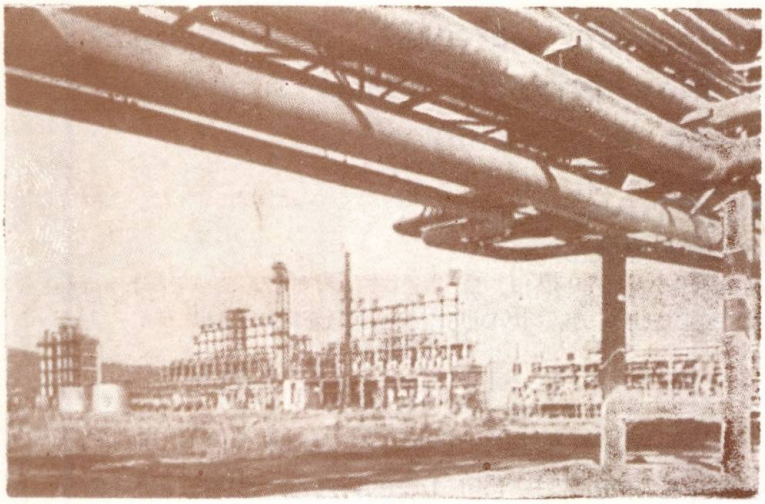
TSCHECHOSLOWAKEI: Artia, Ve Smeckach 30 — Prag I, Slovart AG — Gorkeho 17, Bratislava.

UNGARN: Kultura POB 149 — Budapest 62.

USA: Fam. Book Service, 69, Fifth Avenue South 9, F. New York 10003 N.Y; Continental Publications, 111 South Mermanec Avenue, St., Louis, Missouri 63105; Walter J. Johnson Inc,. 111, Fifth Avenue NY, 3, New York; IUB — International University Booksellers Inc. 101, Fifth Avenue, New York 10003, ERSCO Industries Inc. 1, St. Avenenue North at. Avenue North ar 13th St. Birmingham, Alabama 35203; Franklin Square Agency Inc., 545 Cedee Lane-Teanech N. Y. 07666; Maxwell Scientific International Inc. Fairview Park Elmsford New York 10523: The Library of Congress Washington DC. 20540; Mc Graw. Hill Book Company 330, West 42nd Street New York, N.Y. 10036; Stechert and Hafner Inc. 31, East 10th Street New York N.Y. 10003.

DEMOKRATISCHE REPUBLIK VIETNAM: So Xaut Nhap Bao — Hai Ba trung 32, Hanoi

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE RAFINĂRII ȘI PETROCHIMIE — PLOIEȘTI



COMBINATUL PETROCHIMIC BORZEȘTI

MUNICIPIUL GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ
JUDEȚUL BACĂU

produce:

CAUCIUC SINTETIC

Cauciucul fabricat la Uzina de cauciuc sintetic se livrează sub formă de baloți în greutate de 25 kg înveliți într-o folie de polietilenă, miscibilă cu cauciucul la temperatura de 110°C și ambalați în saci de hîrtie din 4 foi lipite.

Pentru transportul maritim baloții se reambalează în saci textili.

La cerere, baloții ambalați în polietilenă se pot livra în paleți.

CAROM® 1500

Anvelope de orice tip, benzi de rulare, benzi transportoare, curele de transmisie, furtunuri, articole tehnice presate și profilate, încălțăminte, talpă, plăci etc.

Acest tip de cauciuc sintetic are o mare rezistență la abraziune și proprietăți fizice excelente.

CAROM® 1502

Benzi de rulare, anvelope pentru scutere și biciclete, articole tehnice negre și colorate, articole sanitare, țesături cauciucate, covorașe, încălțăminte și alte articole care necesită rezistență bună la abraziune.

CAROM® 1507

Bunuri de larg consum, în special încălțăminte.

CAROM® 1712

Anvelope pentru automobile, tractoare, motociclete, benzi transportoare, articole tehnice, încălțăminte etc.

CAROM

CHEMOKOMPLEX
BUDAPEST - HUNGARY

Pentru studii, cercetări, documentație know-how, proiecte, utilaje și instalații complete în domeniul

EXPLOATĂRILOR DE BAUXITĂ
FABRICILOR DE ALUMINĂ
UZINELOR DE ALUMINIU ȘI
ALTOR PRODUSE ALE INDUSTRIEI ALUMINIULUI

adresați-vă:

INTREPRINDERII UNGARE PENTRU COMERȚUL DE MAȘINI ȘI ECHIPAMENTE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

care colaborează cu

ALUTREV

Centrul de proiectare al Corporației ungare pentru industria aluminiului

Sîntem dispuși să preluăm: — lucrări de explorare a zăcămintelor de bauxită prin foraje și colectare, calcule de rezerve, studii-geologice și hidrologice, servicii geofizice și analize de laborator, proiectare de coborîre a nivelului apelor, prepararea minereurilor etc. în domeniul exploatării bauxitelor;
— studii, analize de fezabilitate, studii de tehnologie, livrări de documentație know-how și licențe, studii de optimizare, proiecte de ansamblu, proiecte de execuție, coordonare, supravegherea lucrărilor de execuție, consultații, punerea în funcțiune a instalațiilor, livrări de mașini și echipamente în domeniul fabricilor de alumină, uzinelor de aluminiu, instalațiilor de alauni, sulfat de aluminiu, galiu etc.

CHEMOKOMPLEX

Adresa telegrafică:
CHEMOKOMPLEX — Budapesta
Telex : 225158
Adresa poștală: 1389 Budapesta, CP 141
Telefon : 128 — 430, 129 — 410

PUBLICOM

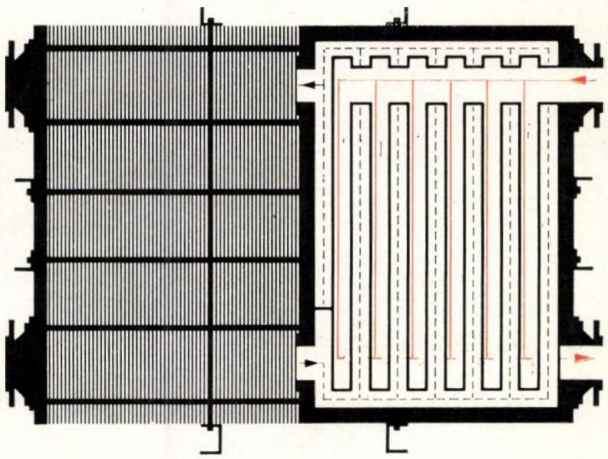
ХИМИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ИЗ ГДР

CHEMICAL PLANT FROM THE G. D. R.

INSTALLATIONS CHIMIQUES DE LA R. D. A.

CHEMIEANLAGEN AUS DER DDR

KOROBON®



Cînd este vorba de transfer optimal de căldură

Se impun instalaţiile noastre de transferat căldură, KOROBON®, care pot fi folosite pentru răcire sau încălzire, absorbţie, evaporare, condensare, rectificare etc.

Parametrii termici, chimici şi fizici ai instalaţiilor corespund celor mai mari exigenţe ale industriei chimice moderne, în special datorită rezistenţei deosebite la coroziune şi a conductibilităţii termice a noului material KOROBON®.

Datorită experienţei noastre de decenii asigurăm construcţii de înaltă tehnicitate pentru orice condiţii. La cerere, vă punem la dispoziţie informaţii detaliate.

Instalaţiile pentru transfer de căldură, KOROBON®, lucrează pentru dumneavoastră fără probleme şi cu eficienţă economică maximă.

VEB
CHEMIEKOMBINAT
BITTERFELD R.D.G.
-44 BITTERFELD

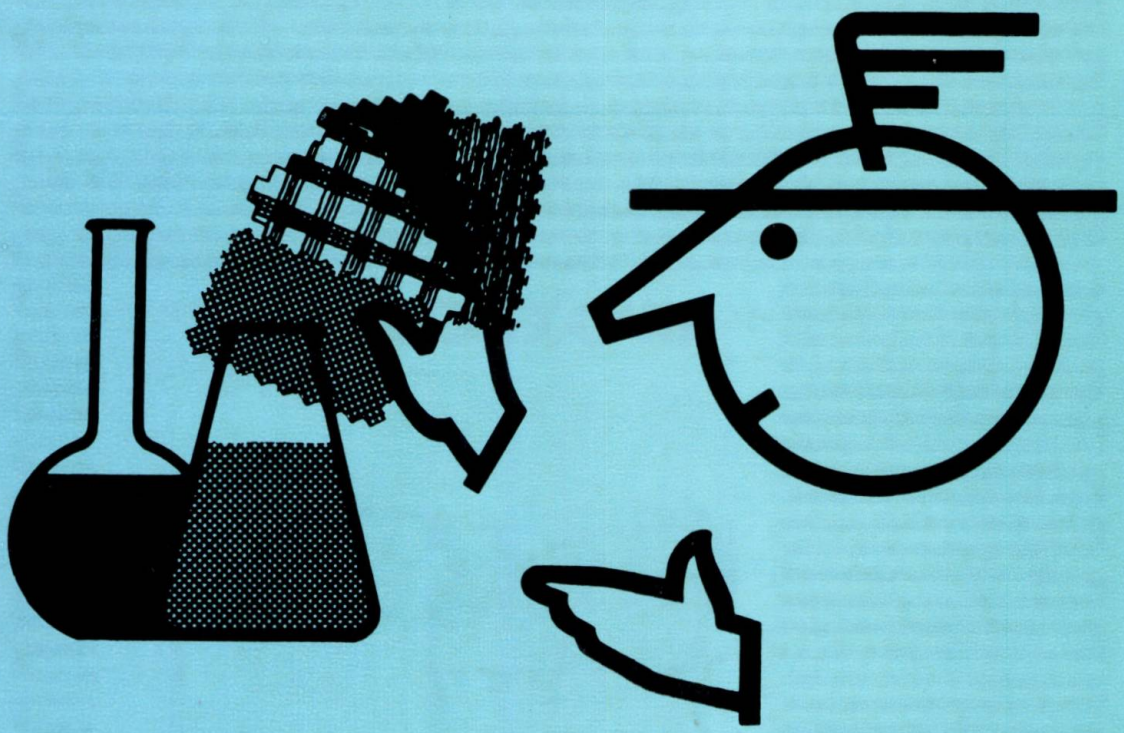
INVEST EXPORT

Informaţii de export:
Ambasada R.D. Germană
din R.S. România
Secţia politico-comercială,
T K B Invest-Export
Bucureşti — Calea Dorobanţilor 14

INVEST—EXPORT

Volkseigener Aussenhandelsbetrieb
Republica Democrată Germană
RDG — 108 Berlin, Johannes Dieckmann Str. 7—9

PUBLICOM



Coloranți de baie, cadă — pentru țesături de bumbac

Coloranți direcți — pentru lînă, mătase naturală, piele și materiale celulozice

Coloranți acizi — pentru articole de galanterie, țesături ușoare din lînă, mătase artificială sau naturală

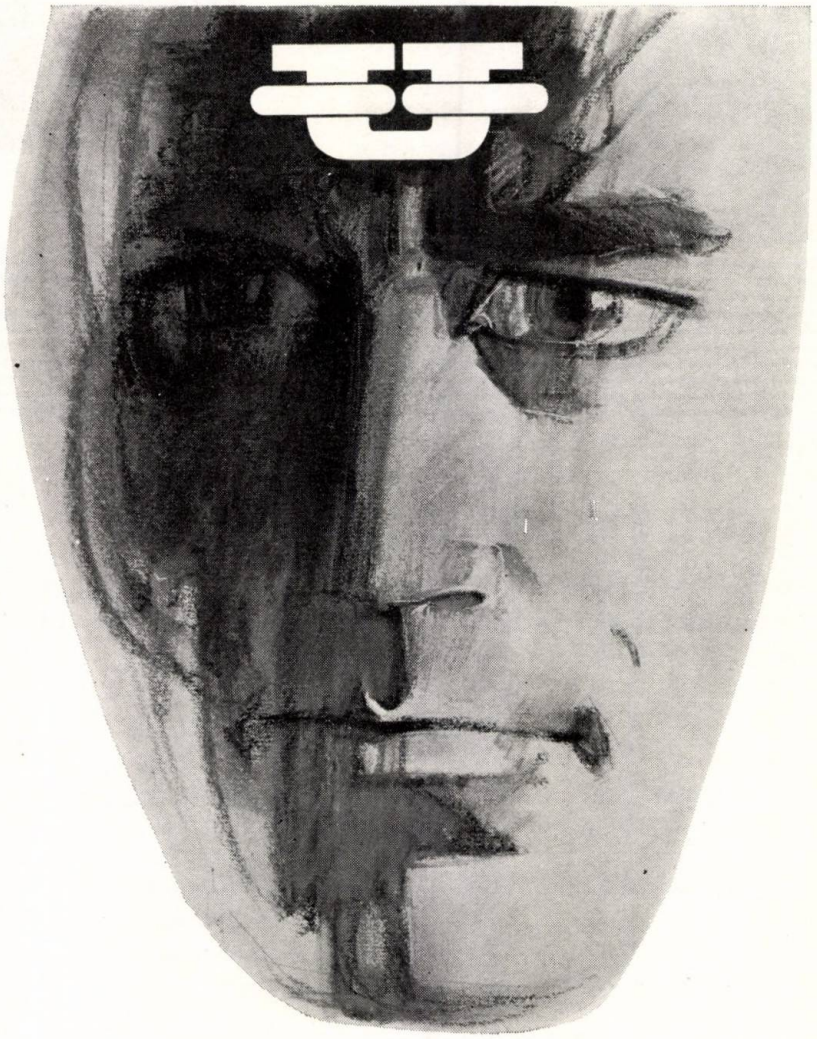
Coloranți de dispersie — pentru toate fibrele hidrofobice

V/O „SOJUZCHIMEXPORT"

Moscova 121200
32/34, Smolenskaia — Sennaia
Adresa telegrafică:
SOJUZCHIMEXPORT MOSCOVA
Telefon: 244 — 22 — 84 Telex: 7295, 7296

PUBLICOM

cînd este vorba de monomeri acrilici, gîndiţi-va la Ugilor !



UGILOR ÎN LUME :

AFRICA DE SUD - Carst & Walker Pty Ltd - 130 Commissioner Street, Johannesburg, P.O. Box 5500.
ANGLIA - Kingsley & Keith (Chemicals) Ltd - Suffolk House, George Street - Croydon, CR 9 3 QL.
ARGENTINA - Francolor S.R.L. - Libertad 1325, Buenos Aires.
AUSTRALIA - Brown & Dureau, Ltd - Dureau House, Kavanagh & Ireland Streets. South Melbourne, 3205 Vic., P.O. Box 24 - 38-44 Mountain Street Sydney, 2000 N.S.W., P.O. Box 3894.
AUSTRIA - Donau Chemie Aktiengesellschaft - Am Heumarkt 10 - 1030 Viena, B.P. 30.
BELGIA - Ets V. Marcoux - 4/10 rue du Dobbelenberg, 1130 Bruxelles.
BRAZILIA - Scanbras Industrial e Commercial S.A. - Rua Marquês de Itú, 70 - 10° Andar, Caixa Postal 8178 - Sao Paulo.
DANEMARCA - Kemitura A/S - Römersgade 3, Copenhaga K.
ELVETIA - Sugro A.G. - Sevogelstrasse 21, Basel CH 4002 - Basel Postfach.
FINLANDA - Oy Sokemia AB - Mannerheimintie 9 A, Helsinki 10.
GRECIA - E.G. Rigas S.A. - 32 Marni Street, Atena 102.
ISRAEL - Manfred Gottesmann - 22, Lilienblum Street, Tel-Aviv, P.O. Box 1252.
ITALIA - Ugine Kuhlmann Chimica SpA - Via Cadorna 34 - 20032 Cormano - Milano.
MEXIC - Cia Mexicana Francolor S.A. - Calle San Andres Atoto 100, Naucalpan de Juarez - Edo de Mexico - Mexico, Apartado 659.
NORVEGIA - Finn Alsing As - Dronningensgate 8, Oslo 1, P.O. Box 364.
NOUA ZELANDA - Brown & Dureau Ltd - 14 Heather Street, Parnell, Auckland 1, P.O. Box 2191.
OLANDA - Nefran-Chemie N.V. - Nijenburg 150, Buitenveldert, Amsterdam, P.O. Box 7917.
PORTUGALIA - A.F. Gouveia Lda - Avenida Infante Santo 52-1°, Lisabona, B.P. 3101.
REPUBLICA FEDERALA GERMANA - Brenntag GmbH - Reichspräsidentenstrasse 21/25 - 4330, Mülheim/Ruhr - Postfach 010320.
SPANIA - Ugimica SA - Torre de Madrid, Princesa 1 - Planta 10 n° 11, Madrid 8.
SUEDIA - Aktiebolaget Trebec - Floragatan 2, S 102 45, Stockholm 5, P.O. Box 5208.
TURCIA - Pabalk Ticaret Limited Sirketi - Mesrutiyet Caddesi n° 99/1 Tarhan Han-Istanbul, P.O. Box 149, Beyoglu.
U.S.A. - Intsel Corp. - 825 Third Avenue, New York 10022 N.Y.
VENEZUELA - Ugine Kuhlmann Quimica Venezolana S.A. - Apartado de Correos, 62463 Chacao - Caracas.
YUGOSLAVIA - Marcel Levecq - 18 rue Volney - 75002 Paris - France.

UGILOR

Psycho 73253 N

Pentru a primi o documentaţie gratuită, faceţi o cruce în pătratul din dreptul produsului sau produselor din gama care vă interesează :

- ☐ ACRILONITRIL
- ☐ ACID CIANHIDRIC
- ☐ ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- ☐ METACRILAT DE METIL
- ☐ METACRILAT DE ETIL
- ☐ METACRILAT DE BUTIL
- ☐ METACRILAT DE IZOBUTIL
- ☐ METACRILAT DE HEXIL
- ☐ METACRILAT DE HEPTIL
- ☐ METACRILAT DE ETIL-2 HEXIL
- ☐ METACRILAT DE LAURIL
- ☐ METACRILAT DE STEARIL
- ☐ METACRILAT DE DIMETILAMINOETIL
- ☐ MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ☐ MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- ☐ DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ☐ ACID METACRILIC
- ☐ ACRILAT DE METIL
- ☐ ACRILAT DE ETIL
- ☐ ACRILAT DE BUTIL
- ☐ ACRILAT DE IZOBUTIL
- ☐ ACRILAT DE HEXIL
- ☐ ACRILAT DE HEPTIL
- ☐ ACRILAT DE ETIL-2 HEXIL
- ☐ ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ☐ ACID ACRILIC
- ☐ ACRILAMIDĂ
- ☐ ACETONITRIL

Intreprinderea : _____

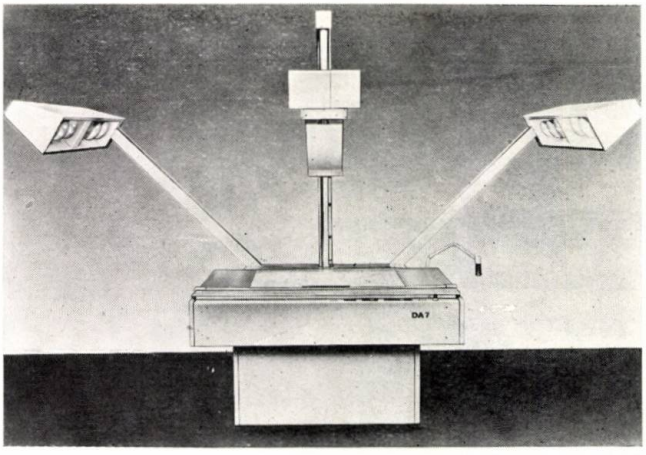
Numele : _____ N-ul _____ Oraşul _____

Strada _____

Telefon _____

Înapoiaţi acest bon, completat în regulă, agentului din ţara Dvs sau în lipsă acestuia, la adresa : Direction Commerciale Ugilor 5, rue du Général-Foy 75366 Paris - Cedex 08 - France Telefon 292.31.00.

PUBLICOM



CARL ZEISS JENA

CUNOȘTINȚE LA ÎNDEMÎNA ORICUI

Microfilmarea documentelor de orice gen, precum și a planurilor de construcție și a documentației de brevete, efectuată cu aparatele de mare precizie din sistemul

DOKUMATOR

oferă un volum mare de cunoștințe ușor de pus în aplicare și solicită un timp redus de căutare.

Microfilmarea DOKUMATOR	— Aparat de fotografiat DA 7 — Aparat de fotografiat DA 5 — Aparat de fotografiat cu planșă DAT
Developarea DOKUMATOR	— Aparat de developare DE
Controlul, citirea și interpretarea DOKUMATOR	— Aparat de citit DL 4 — Aparat de citit DL 2
Remărirea DOKUMATOR	— Aparat de remărit DR 2
Copierea DOKUMATOR	— Aparat de copiat DK
Duplicarea DOKUMATOR	— Aparat de duplicat DD 1

VEB Carl Zeiss JENA

Deutsche Demokratische Republik

PUBLICOM

Complexele mecanizate pentru lucrări de abataj

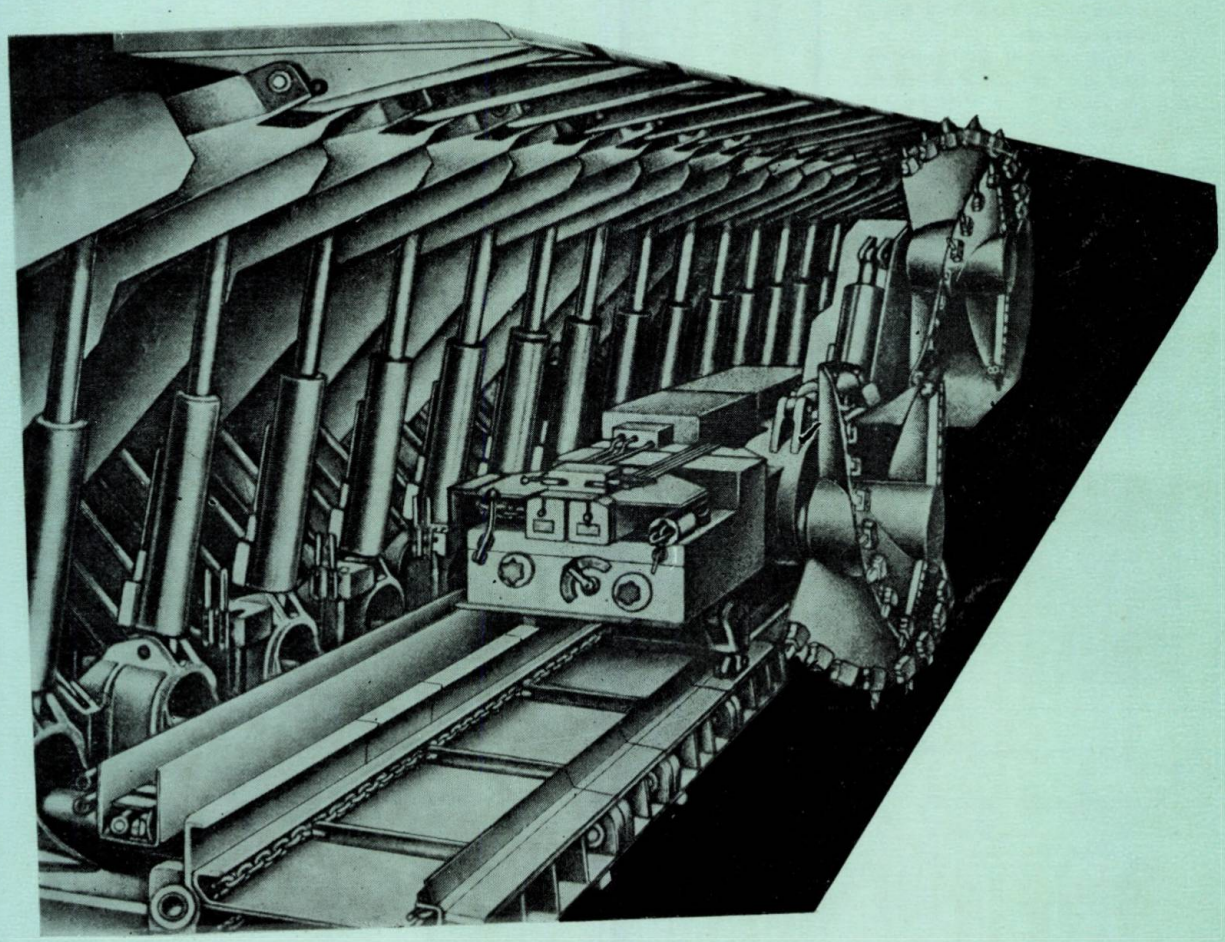
OKP — 2 MKE

permit:

- mecanizarea extracției cărbunelui în fronturile de abataj din straturile cu pantă lină, cu acoperiș din rocă sfărîmicioasă, necurgătoare și un culcuș cu o rezistență de minimum 7,5 Kgf/cm²
- exploatarea straturilor cu o grosime, m:

OKP	2,0—3,5
2 MKE	1,4—2,2

- se livrează cu echipament electric în execuție antigrizutoasă pentru tensiuni de 380, 500 și 660 V.



MACHINOEXPORT

☎ 147-15-42 SSSR MOSKVA 117330 7207 MOSKVA V-330

PUBLICOM

Spectrofotometru în infraroșu, Model 325

Specialistul în spectroscopie poate face uz de îmbinarea dintre marea putere de rezoluție și performanțele energetice ale Modelului 325 în obținerea benzilor de absorbție reale la un grad de rezoluție și o acuratețe a numărului de unde maxim posibile, iar analistul poate valorifica performanțele energetice atît în microanalizele de mare sensibilitate, cît și în analizele curente de explorare rapidă la o mare putere de rezoluție. Aparatul funcționează pe principiul compensației optice cu dublu fascicul și prezintă noi detalii constructive — un fotometru cu dublu întrerupător și un servosistem de înregistrare perfecționat cu expansor de ordonată integrat — care îi conferă marea sa adaptabilitate și performanțe ridicate în toate tipurile de analiză în infraroșu. El permite explorarea între 5 000 și 200 cm^{-1}.

Pentru a demonstra disponibilitățile Modelului 325 prezentăm specimenul acidului bromhidric gazos (fig. 1). El arată clar separarea pe izotopi a benzilor individuale din ramura *P* de vibrații de rotație a acidului bromhidric.

Sistemul de dublu întrerupător al spectrofotometrului Model 325 oferă posibilitatea alegerii a două moduri de lucru. Figurile 2 A și B ilustrează aceasta.

Cele două spectre aparțin aceleiași folii de politetrafluoretilenă încălzite la 250°C și explorate la un parcurs de programare egal cu

Figura 1

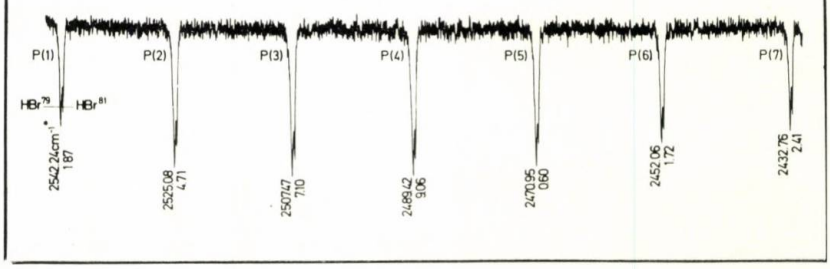
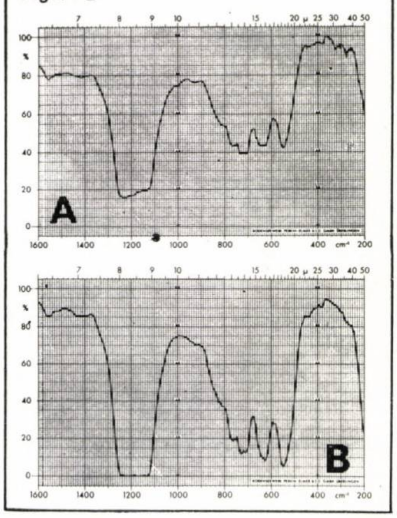


Figura 2



25. Figura 2 A a fost obținută prin procedeul normal de lucru iar figura 2 B prin procedeul cu „întrerupător cruce".

Două oglinzi întrerupătoare semicirculare sînt acționate sincron de la un motor comun și rotițe cu 14 turații pe secundă. Potrivit modului de lucru ales oglinzile se așează sub un unghi de 180° sau 90° una față de cealaltă.

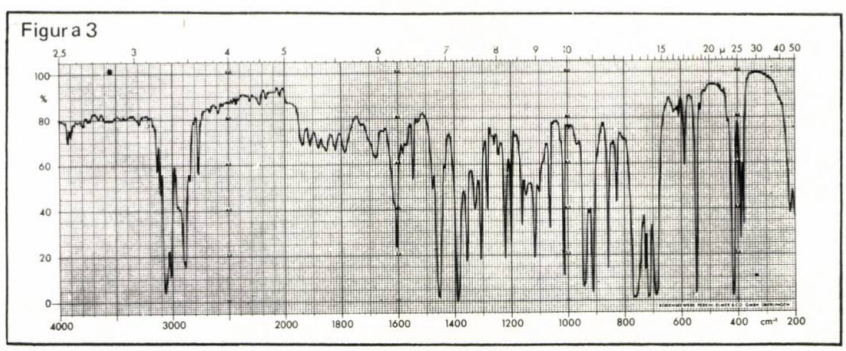
În ambele procedee de lucru radiația sursei Globar este reflectată periodic în fasciculul eșantionului și trecută în fasciculul de referință de către primul întrerupător. Astfel, proba nu se iradiază decît jumătate din timp. În procedeul normal întrerupătorii se așează la 180°.

În procedeul cu „întrerupător în cruce" poate fi eliminată emisia proprie a probei.

În acest caz cele două întrerupătoare se rotesc sub un unghi constant de 90°. În decursul unei revoluții complete a unuia dintre întrerupători, ajung în detector patru semnale distincte: în primul rînd energia totală din fasciculul probei, apoi, emisia proprie din fasciculul de referință, apoi, energia totală a fasciculului de referință, și, în final, emisia probei. Emisia proprie din ambele fascicule se elimină electronic. Astfel, se înregistrează numai spectrul pur de absorbție al probei.

Spectrul indenului (fig. 3) ilustrează modul în care Modelul 325 permite o explorare rapidă și la o mare precizie a lungimii de undă a spectrelor curente. Deși înregistrarea acestor benzi de absorbție clar pronunțate s-a făcut la numărul de undă corect, nu au fost necesare decît 7 min pentru explorarea între 4 000 și 200 cm^{-1}.

Figura 3



PERKIN-ELMER

Domeniul nostru de activitate – lumea întreagă!

Pe harta mondială a exportului nostru se află puține pete albe, adică puține țări în care nu exportăm. Livrăm coloranți organici pentru industria textilă a Pakistanului, alb de titan pentru fabricile de hîrtie din Scandinavia, iar medicamentele noastre ajută băștinașilor din Noua Guinee.
Numărul partenerilor noștri permanenți se ridică astăzi la peste 2 000 de firme: producători, exportatori sau mari comercianți. Livrăm continuu produsele chimice ale R. S. Cehoslovace în peste 80 de țări ale lumii. Vînzările și serviciile respective sînt efectuate în aceste țări de peste 120 de reprezentanțe permanente. Birouri proprii de vînzări deținem în Londra, Basel și Stockholm. Această rețea sigură de vînzări, cunoștințele și capacitatea noastră de a rezolva problemele și cerințele pieții actuale vă stau și Dvs. la dispoziție.

Anul acesta împlinim 25 de ani de activitate în comerțul exterior. Un sfert de veac de muncă pentru o viață mai bună și mai îmbelșugată pentru toți.

CHEMAPOL

CHEMAPOL AG
Kodanská 46
100 10 PRAHA 10/Cehoslovacia

PUBLICOM

Multe ceasuri
Timp puțin

Aceasta este o veche înțelepciune, de aceea, venim la dumneavoastră.

Participăm la Expoziția Specială "ETAVA '73" din București, între 14—21 oct. 1973.

Profitați de aceasta și convingeți-vă de potențialul chimiei din R.D.G.

Vă invităm să ne vizitați la standul nostru de la Tîrg, pavilionul O.

La Tîrgul de la Lepizig ne găsiți la standul Tîrgului de lîngă Hala 1 și în casa Tîrgului "Dresdner Hof" etajul IV.

Vă punem la dispoziție cu plăcere informații !

Weltzeituhr ● Berlin ● R.D.G. Alexanderplatz

AHB Chemie

CHEMIE-EXPORT-IMPORT

DDR • 1055 BERLIN • STORKOWER STRASSE 133 • TELEX BERLIN 0112171 AHBC DD
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

ATLAS CHEMICAL INDUSTRIES

Materialele armate SVR în industria clorului

Potrivit unui studiu recent asupra industriei clorului din Marea Britanie, toate marile unități de electroliză folosesc pentru combaterea coroziunii materiale plastice armate (SVR). Studiul a fost coordonat de ACISA, care a centralizat toate datele industriale începînd cu anul 1966. Aceste date ilustrează rezistența materialelor SVR în medii de clor uscat și umed, saramură clorurată și hipoclorit de sodiu. Au fost realizați kilometrii de rețele tehnologice și de canalizare din materiale SVR pe bază de rășini poliesterice bisfenolice. Se constată o extindere a utilizării acestor materiale în confecția cloruratoarelor, capacelor celulelor cu catod de mercur și cu diafragmă, cutiilor terminale, coloanelor de spălare și a rezervoarelor tehnologice și de depozitare. Raportul menționează că materialele SVR au înlocuit practic integral oțelul moale cauciucat folosit în industria clorului, ceea ce a condus la economii de investiții și de întreținere.
Printre altele raportul ACISA menționează folosirea materialelor plastice armate în noua electroliză de clor cu o capacitate de 150 000 tone a societății BP Chemicals de la Baglan Bay (Țara Galilor). În această uzină materialele SVR pe bază de rășini poliester-bisfenolice Atlac sînt folosite pentru realizarea conductelor de saramură caldă, de saramură clorurat și de clor, precum și a rezervoarelor de stocare.

PUBLICOM

chimimport

CHIMIMPORT
BUCAREST
ROUMANIE

exporte une gamme etendue de produits chimiques de base et intermediaires

CITONS EN PARTICULIER

SUBSTANCES INORGANIQUES

- CARBURE DE CALCIUM
- BICARBONATE DE SOUDE
- CHLORURE DE CALCIUM
- CHLORURE DE CHAUX
- GEL DE SILICE
- BICHROMATE DE SOUDE
- CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
- SULFATE D'ALUMINIUM
- OXYDE DE MAGNESIUM
- CARBONATE DE MAGNESIUM
- CHLORE LIQUÉFIÉ

SOLVANTS ET INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES

- ISOBUTANOL
- OCTANOL (2-ETHYLE-HEXANOL)
- ACETONE
- PERCHLORÉTHYLÉNE
- TÉTRACHLORURE DE CARBONE
- TRICHLORETHYLÈNE
- CHLORURE DE METHYLÈNE
- PHÉNOL
- ANHYDRIDE PHTALIQUE
- ANHYDRIDE MALÉIQUE

CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Caoutchouc Butadiène-Styrène
Types: 1500, 1502, 1712

MATIÈRES PLASTIQUES

CHLORURE DE POLYVINYLE
(Diverse types de suspension et d'émulsion)

POLYETHYLÈNE DE HAUTE PRESSION

POLYSTYRÈNE (types d'usage général et antichoc)

ACIDES ORGANIQUES

- ACIDE FORMIQUES
- ACIDE OXALIQUE

ALKYLAMINES

- MONOMÉTHYLAMINE
- DIMÉTHYLAMINE
- TRIMÉTHYLAMINE
- MONOÉTHYLAMINE
- DIÉTHYLAMINE
- TRIÉTHYLAMINE
- ISOPROPYLAMINE-HS)

NOIR DE CARBONE

Types:

- CARBOMET S (MPC)
- CARBODIS 50 (FEF)
- FURNAL R 300 (SRF-1)
- REBONEX-1 (ISAF)
- REBONEX-IH (ISAF-HS)
- REBONEX-H (HAF)
- REBONEX-HS (HAF-HS)

Nous vous prions de nous adresser des demandes aussi pour d'autres produits chimiques

CHIMIMPORT
BUCAREST ROUMANIE

10 Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone: 16.06.36
Telex: 011—184 et 011—185
Télégrammes:
CHIMIMPORT BUCAREST

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ŞI PETROCHIMIE — PLOIEŞTI

combinatul petrochimic pitesti

MUNICIPIUL PITEŞTI — JUDEŢUL ARGEŞ

acrilonitril

un produs cu înalte calităţi, la nivel mondial, este intens utilizat la fabricarea fibrelor sintetice şi a cauciucului nitrilic

1974 JAN

Informaţii detaliate obţineţi la:
COMBINATUL PETROCHIMIC-PITEŞTI
Şos. Giurgiului nr. 127, jud. Argeş
Telefon: 32.049 ● Telex: 018236; 018248
ROMÂNIA

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

NOIEMBRIE 1973
VOL. 24 p. 861—948
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

11

CHIMIMPORT

Produits de qualité supérieure pour l'industrie de la transformation du caoutchouc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE TYPE BUTADIÈNE-STYRÈNE

Assortiments:

CAROM 1500 (SBR 1500) pour articles noirs
CAROM 1502 (SBR 1502) pour articles blancs et colorés
CAROM 1712 (SBR 1712) caoutchouc synthétique étendu à l'huile minérale

NOIR DE FUMÉE

Assortiments:

REBONEX H (HAF)
REBONEX HS (HAF-HS)
REBONEX I (ISAF)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF 1)

MATÉRIAUX DE CHARGE

OXYDE DE MAGNÉSIUM
CARBONATE BASIQUE DE MAGNÉSIUM

Exportateur:

CHIMIMPOR

10, bd. Republicii
B.P. 525
Télex: 011186 et 011185
Téléphone: 16.06.36
Télégrammes:
ÇHIMIMPORT — Bucares

CHIMIMPOR
BUCUREŞTI

Nr. 11
NOIEMBRIE
VOL. 24
1 9 7 3

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

S. MAGER 861—867 Rezonanța magnetică nucleară. Aplicații în chimia organică. V. Analiza conformațională

I. SCHWARTZ, D. GHIRAN și I. SIMITI 868—870 Contribuții la studiul unor eterociclii. XXXIII. Bazicitatea unor 5-aril-2-amino-1,3,4-oxadiazoli

S. GOLDSTEIN și AL. DUCA 871—874 Asupra separării și purificării vitaminei B_{12} pe schimbători de ioni

C. A. COCIAȘU 875—879 Obținerea acidului acetic prin carbonilarea metanolului

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. HAGIU și C. PETRILĂ 880—887 Elaborarea bilanțurilor în procesul obținerii gazului brut pentru sinteza amoniacului. I. Transformarea metanului cu vapori de apă

M. ZAHARESCU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA și I. SOLACOLU 888—895 Mase ceramice zirconice. Proprietăți electrice

* * * 895—897 Realizări în industria chimică din R. S. Cehoslovacă

A. MĂNCIULESCU 898—903 Considerații privind programarea experimentelor și analiza prin regresie

VS. RADCENCO 904—908 Posibilități de optimizare a caracteristicilor pompelor de căldură cu comprimare de vapori prin prisma pierderilor cauzate de ireversibilitate

G. MÂNDRU, E. POPESCU și A. MUNTEANU 909—911 Încercări de coroziune pe aliajul Zircaloy-2 în apă la temperatură ridicată

CHIMIE ANALITICĂ

G. BAIULESCU și P. MĂRCUȚĂ 912—915 Metil violetul — reactiv pentru determinarea bioxidului de sulf din atmosferă

R. NUȚIU 916—918 Dozarea în amestec a acidului tioglicolic, ditiodiglicolic și tiodiglicolic

C. CONSTANTINESCU 919—922 Studii spectrofotometrice ale reacțiilor de culoare dintre coloranți bazici și taliu
II. Reacția dintre ionul Tl(III) și verde furfurol

L. ANTONESCU și G. KALMUȚCHI 923—925 Comportarea termoanalitică a unor complecși oxo-molibden (V)

T. UNGURENAȘU și S. FIȘEL 926—928 Separarea cromatografică pe coloană a elementelor din grupa a II-a cu celuloze substituite pe grupe azo

S. SÎRBU 928 Utilaj de cercetare. Pensă electromagnetică de titrare

CRONICĂ
897, 942

PROGRESE ÎN CHIMIE
929

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
934

DOCUMENTARE
943

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

COMUNA IȘALNIȚA — JUD. DOLJ

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min. 99 % vol. oxigen
tip 98 min. 98 % vol. oxigen
tip 97 min. 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min. 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrășământ agricol granulat, conținut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÂNT:

tip — min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46,2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min. 95 %
ACID ACETIC 98,5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ȘI FARMACEUTIC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

CONTENTS

S. MAGER

The Nuclear Magnetic Resonance. Applications in the Field of Organic Chemistry. V. Conformational Analysis. 861

I. SCHWARZ, D. GHIRAN, I. SIMITI

Contribution to the Study of Some Heterocycles. XXXIII. The Basicity of Some 5-Aryl-2-Amino-1,3,4-Oxadiazols 868

S. GOLDSTEIN, AL. DUCA

Concerning the Separation and Purification of the B_{12} Vitamin on Ion Exchangres 871

C. A. COCIAȘU

The Obtention of the Acetic Acid by Methanol Carbonilation 875

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. HAGIU, C. PETRILĂ

Working out the Balances in the Obtention Process of Raw Gas for the Ammonia Synthesis. I. Transformation of Methane by Means of Water Vapours..... 880

M. ZAHARESCU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

Zirconic Ceramic Masses. Electrical Properties 888

A. MĂNCIULESCU

Some Considerations concerning the Programming of the Experiments and the Regression Analysis 898

VS. RADCENCO

Optimizing Possibilities of the Characteristics of Heat Pumps with Vapour Compression in the Light of the Losses Caused by Irreversibility 904

G. MÂNDRU, E. POPESCU, A. MUNTEANU

Corrosion Tests on the Zircaloy-2 Alloy in Water at High Temperature.... 909

ANALYTICAL CHEMISTRY

G. BAIULESCU, P. MĂRCUȚĂ

The Methyl Violet as a Reactant for the Determination of Sulphur Dioxide in Atmosphere 912

R. NUȚIU

Determination in the Mixture of the Thioglycolic, the Dithiodiglycolic and the Thiodiglycolic Acids 916

C. CONSTANTINESCU

Spectrophotometric Studies of the Colour Reactions between Basic Dyes and Thalium. 2. The Reaction between the Ion Tl (III) and the Furfurol Green.. 919

L. ANTONESCU, G. KALMUȚCHI

The Thermoanalytical Behaviour of Some Oxomolybdenum Complexes (V).. 923

T. UNGURENAȘU, S. FIȘEL

The Chromatographic Separation on the Column of the Elements from the Group II with Celluloses Substituted in Azo Groups..... 926

S. SÎRBU

Research Equipment. Electromagnetic Titration Pincers 928

S. Mager: **The Nuclear Magnetic Resonance. Applications in the Field of Organic Chemistry. V . Conformational Analysis**

The author presents the most important applications of nuclear magnetic resonance in the field of the conformational analysis, the establishing of preferential conformations, the determination of conformational equilibria, and of the energetic barrier which separates the conformers (determination of the activation parameters $\Delta G^{\neq}$ $\Delta H^{\neq}$ and $\Delta S^{\neq}$. The most significant characteristics of RMN spectra i.e. surface of]maximums, chemical displacements and coupling constants are used to this effect.
Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 861
D.C. 543.422.25:547.1

S. Goldstein, Al. Duca: **Concerning the Separation and Purification of the B_{12} Vitamin on Ion Exchangers**

As a continuation of some research work concerning the contribution of analytical chemistry to the industrial fabrication of the B-12 vitamin, the authors deal with the possibilities offered by the column chromatography with ion exchangers for the separation, concentration, purification and determination of the B-12 vitamin in culture media from the biosynthesis of B-12 vitamin and from the other phases of the fabrication process.
By using a slightly acid carboxilic resin of the type Amberlite 50-XE-64, the authors establish the experimental conditions for the separation and purification of the B-12 vitamin, on the basis of the elution curve, by means of a graphic determination method of the B-12 vitamin, the surfaces of the elution curve being integrated by an electronic computer.
It results from the experimental data obtained that the method is simple, selective and adaptable to the automation of the determination of B-12 vitamin in the various phases of the fabrication process, the error being 3.28%.
Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 871
D.C. 661.183.123.577.164.16

C. Calistru, I. Siminiceanu, C. Hagiu, C. Petrilă: **Working out the Balances in the Obtention Process of Raw Gas for the Ammonia Synthesis. I. Transformation of Methane by Means of Water Vapours**

The transformation degrees, the mass balance algebraic equations and the thermic balance equation in the first catalytical conversion step of methane with water vapours are established. The systems of equations of the thermodynamic equations in a wide interval of the parameters are solved and new values of the theoretical transformation degrees are obtained. Some examples are given to show the way of working out the mass- and thermic theoretical and actual balances. The data obtained with an experimental reactor show taht it works close to the chemical balance and this means that the equations of the thermodynamic balance equations represent the mathematical model of mass transformation processes.
Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 880
D.C. 661.53;66.012.34

M. Zaharescu, M. Mavrodin-Tărăbîc, I. Onaca, I. Solacolu: **Zirconic Ceramic Masses. Electrical Properties**

The paper presents the zirconic ceramic masses stabilised with calcium, ytrium, lanthane oxides etc. It analyses the electrical properties on which their use is based as electrolytes in piles with high-temperature fuel (1,000—1,200°), capable of transforming the chemical energy of some cheap and easily available fuels into electric energy.
Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 888
D.C. 666.31

A. Mănciulescu: **Some Considerations concerning the Programming of the Experiments and the Regression Analysis**

The methods most frequently used for specific designing of the experiments in the chemical industry-namely the factorial programming, the fractional-factorial programming and the Box-Wilson programming are presented.
Some considerations are then made concerning the development of an analysis by regression on the basis of specifically programmed experimental data. The gradients involved by the application of the regression analysis are analysed: selection of a mathematical model; calculus of the coefficients; statistical verification of the mathematical model (Variation analysis); interpretation of the mathematical model.
The experiment programming and the regression analysis are illustrated by application to the study of ammonia absorption in water from the gaseous mixture ammonia — nitrogen.
Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 898
D.C. 66.001.57:62—503.55

Vs. Radcenco: **Optimizing Possibilities of the Characteristics of Heat Pumps with Vapour Compression in the Light of the Losses Caused by Irreversibility**

The paper analyses the influence of the irreversibility of the working processes of heat pumps with vapours on its economic efficiency. The existence is demonstrated of an optimum condensation temperature of the working agent for which the sum of the internal and external losses caused by irreversibility is minimum and the exergetic yield becomes maximum.
Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 904
D.C. 681.3—52:621.68

G. Mândru, E. Popescu, A. Munteanu: **Corrosion Tests on the Zircaloy-2 Alloy in Water at High Temperature**

The paper contains the results of some corrosion tests carried out with the Zircaloy-2 in alkaline aqueous medium, at a temperature of 300°C and a pressure of 90 at.
The corrosion kinetics in the medium conditions studied has been examined.
The metallographic study conducted revealed the morphology of the hydrides formed during the corrosion process.
Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 909
D.C. 620.193:669,296.018

G. Baiulescu, P. Mărcuță: **The Methyl Violet as a Reactant for the Determination of Sulphur Dioxide in Atmosphere**

The utilization of methyl violet as a reactant for the spectrophotometric determination of sulphur dioxide in atmosphere is suggested.
The reactant allows to determine the sulphur dioxide retained in sodium tetrachloremercuriate solution by a spectrophotometric method in two variants, at 590 nm or at 606 nm, in the concentration field of 0.06—2.0 μg SO_2/ml.
The reactant proposed presents a very good tolerance to N oxides, requires an easy working technique, no highperformance apparatus and a short answer interval.
Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 912
D.C 543.42.062—41:546.224—31

СОДЕРЖАНИЕ

С. МАДЖЕР

Ядерный магнитный резонанс. Применения в органической химии. V Конформациональный анализ 861

И. ШВАРЦ, Д. ГИРАН И. СИМИТИ

Содействия в исследовании гетероциклов. XXXIII Основность некоторых 5-арил-2-амино-1,3,4 оксадиазолей. 868

С. ГОЛЬДШТЕЙН, А. ДУКА

О выделении и очистке витамина В-12 на ионообменных веществах. 871

К. КОЧИАШУ

Получение уксусной кислоты карбонилированием метанола. .. 875

К. КАЛИСТРУ, И. СИМИНИЧАНУ, К. ХАДЖИУ, К. ПЕТРИЛЭ

Разработка балансов процесса получения сырого газа для синтеза аммиака. I. Превращение метана водным наром. 880

М. ЗАХАРЕСКУ, М. МАВРОДИН-ТЭРЭБЫК, И. ОНАКА, И. СОЛАКОЛУ

Керамические цирконные массы. Электрические свойства. 888

А. МЭНЧУЛЕСКУ

Соображения по программированию опытов и анализам путем регрессии. 898

ВС. РАДЧЕНКО

Возможности оптимизации характеристик тепловых насосов с сжатым паром в результате определения потерь, вызванных необратимостью. 904

Г. МЫНДРУ, Е. ПОПЕСКУ, А. МУНТЕАНУ

Коррозийные испытания на сплаве циркалой-2 в воде при высокой температуре. 909

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. БАЮЛЕСКУ, П. МЭРКУЦЭ

Метилфиолетовый — реактив для определения двуокиси серы в атмосфере. 912

Р. НУЦИУ

Дозировка в смеси тиогликолевой, дитиогликолевой и диодигликолевой кислот. 916

К. КОНСТАНТИНЕСКУ

Спектрофотометрическое исследование цветных реакций между основными красителями и талием. Примечание № 2. Реакция между ионом TI (III) и зеленым фурфуролом. 919

Л. АНТОНЕСКУ Г. КАЛМУЦКИ

Термоаналитическое поведение оксо-молибденовых комплексов (V). 923

Т. УНГУРЕНАШУ, С. ФИШОЛ

Хроматографическое выделение на колонне элементов группы II на целлюлозой, замещенной азогруппами. 926

С. СЫРБУ

Оборудование для исследований. Электромагнитный пинцет для титрования. 928

С. Маджер: **Ядерный магнитный резонанс. Применения в органической химии. V. Конформациональный анализ**

Представлены наиболее значительные применения ядерного магнитного резонанса в области конформационального анализа: определение преференциальных конформаций, определение конформационных равновесий, нахождение энергетического предела, разделяющего конформеры между собой (определение параметров активации ΔG^F, ΔH^F и ΔS^F). Применяются, для этой цели, наиболее показательные характеристики спектров **RMN**: поверхность максимумов, химические перемещения и константы сцепления.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 861
Д.К. 543.422.25:547.1

С. Гольдштейн, А. Дука: **О выделении и очистке витамина B_{12} на ионообменных веществах**

В продолжении некоторых исследований, касающихся содействия аналитической химии промышленному производству витамина B_{12}, авторы занимаются возможностями, представляемыми хроматографией на колонне с ионообменными смолами по выделению, концентрации, очистке и дозировке витамина B-12 в средах культуры от биосинтеза витамина B-12, а также других фаз процесса производства.
Применяя слабокислотную карбоксильную смолу типа Amberlit 50-XE-64, авторами установлены опытные условия выделения и очистки витамина B-12 на основе кривой элюции с использованием графического метода определения витамина B-12, причем площади кривой элюции интегрированы электронным калькулятором.
Из полученных опытных данных вытекает, что метод является простым и селективным и может быть приспособлен для автоматизации определения витамина B-12 в процессе производства при ошибке 3,28%

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 871
Д.К. 661.183.123:577.164.16

К. Калистру, И. Симиничану, К. Хаджиу, К. Петрилэ: **Разработка балансов процесса получения сырого газа для синтеза аммиака. 1. Превращение метана водяным паром**

Определяют, на основе метода определения степени превращения, алгебраические уравнения массового баланса, а также уравнение теплового баланса в процессе первой ступени каталитической конверсии водяным паром. Решают на калькуляторе системы уравнений теплодинамического равновесия в широком интервале параметров, получая новые значения теоретических степеней превращения. Приведены примеры составления теоретических и реальных массовых и тепловых балансов. Из полученных на опытном реакторе данных вытекает, что он работает близко к химическому равновесию и, следовательно, уравнения термодинамического равновесия является математической моделью процессов массового превращения.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 880
Д.К. 661.53:66.012.34

М. Захареску, М. Мавродин-Тэрэбык, И. Онака, И. Солаколу: **Керамические цирконные массы. Электрические свойства.**

В работе представлены керамические цирконные массы, стабилизированные окислами кальция, иттрия, лантана и др. Исследуются их электрические свойства, стоящие в основе их применения в качестве электролита для элементов с горючим высокой температуры (1000—1200 °), способных превращать химическую энергию в электрическую в случаях дешевого и легко допустимого горючего.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 888
Д.К. 661.31

А. Мэнчулеску: **Соображения по программированию опытов и анализам путем регрессии**

Представлены наиболее применяемые методы специфического проектирования опытов в химической промышленности: факториальное программирование: фракционально-факториальное программирование; программирование «Бокс-Уйльсона».
Даны далее соображения относительно проведения анализа путем регрессии на основе специфически программированных опытых данных. Изучаются ступени, необходимые при применении анализа путем регрессии: селекция математической модели; расчет коэффициентов; статистическая проверка математической модели (анализ вариации); интерпретация математической модели.
Иллюстрируется программирование опытов и анализ путем регрессии с применением в исследовании абсорбции аммиака в воде из газовой смеси аммиак — азот.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 898
Д.К. 66.001.57:62—503.55

ВС. Радченко: **Возможности оптимизации характеристик тепловых насосов с сжатым паром в результате определения потерь, вызванных необратимостью**

Исследуется влияние необратимости рабочих процессов тепловых насосов с паром на их экономическую эффективность. Доказано наличие оптимальной конденсационной температуры рабочего агента, для которой сумма внутренних и внешних потерь, вызванных необратимостью является минимальной, в то время как энергетический выход становится максимальным.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 904
Д.К. 681.3—52:621.68

Г. Мындру, Е. Попеску, А. Мунтеану: **Коррозийные испытания на сплаве циркалой-2 в воде при высокой температуре**

Работа содержит результаты коррозийных испытаний на сплаве Циркалой-2 в водощелочной среде при температуре 300 °C и давлении 90 атм.
Исследовалась кинетика коррозии в условиях насыщенной среды.
Металлографическим исследованием выявлена морфология образуемых гидридов во время процесса коррозии.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 909
Д.К. 620.193:669.296.018

Г. Беюлеску, П. Мэркуцэ: **Метилфиолетовый — реактив для определения двуокиси серы в атмосфере**

Предлагается применение метилфиолетового N в качестве реактива для спектрофотометрического определения двуокиси серы в атмосфере.
Применением реактива возможно определение двуокиси серы, задержанной в растворе тетрахлорртутного натрия спектрофотометрическим методом в двух вариантах при 590 нм или 606 нм при концентрациях в пределах 0.06—2,0 $\mu g\, SO_2$/мл.
Предлагаемый реактив обладает значительным сопротивлением по отношению к окислам азота, его применение будучи простым и не требующим особо совершенствованной аппаратуры, а также коротким интервалом получения ответа.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 912
Д.К. 543.42.062—41:546.224—31

INHALT

S. MAGER
Kernmagnetresonanz. Anwendung in der organischen Chemie. V. Gestaltungsanalyse 861

I. SCHWARTZ, D. GHIRAN, I. SIMITI
Beiträge zur Untersuchung einiger Heterozyklen. XXXIII. Basizität einiger 5-Aryl-2-Amino-1,3,4. Oxadiazole 868

S. GOLDSTEIN, AL. DUCA
Über die Abscheidung und Reinigung des Vitamins B_{12} auf Ionenaustauschern 871

C. A. COCIAŞU
Herstellung der Essigsäure durch Karbonylierung des Methanols..... 875

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. HAGIU, C. PETRILĂ
Bilanzaufstellung während des Gewinnungsprozesses des Rohgases für die Ammoniaksynthese. I. Methanumwandlung mit Wasserdampf 880

M. ZAHARESCU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU
Zyrkonische keramische Stoffe. Elektrische Eigenschaften 888

A. MĂNCIULESCU
Erwägungen in bezug auf die Versuchsprogrammierung und Regressionsanalyse 898

VS. RADCENCO
Möglichkeiten der Kenndatenoptimierung der Wärmepumpen mit Dampfverdichtung vom Standpunkt der Verluste infolge der Irreversibilität 904

G. MÂNDRU, E. POPESCU, A. MUNTEANU
Korrosionsteste der Legierung Zircaloy-2 in Wasser bei hoher Temperatur.. 909

ANALYTISCHE CHEMIE

G. BAIULESCU, P. MĂRCUŢĂ
Methylviolett — Reagenzmittel für den Nachweis des Schwefeldioxyds in der Atmosphäre..... 912

R. NUŢIU
Gemischdosierung der Thioglykolsäure, Dithiodiglykolsäure und Thiodiglykolsäure 916

C. CONSTANTINESCU
Spektrophotometrische Untersuchung der Farbreaktionen zwischen basischen Farbstoffen und Thallium. II. Reaktion zwischen dem Tl-Ion (III) und Furfurolgrün 919

L. ANTONESCU, G. KALMUŢCHI
Thermoanalytisches Verhalten einiger Oxymolybdänverbindungen (V) .. 923

T. UNGURENAŞU, S. FIŞEL
Chromatographische Abscheidung der Elemente der 2. Gruppe in Azo-Gruppen substituierten Zellstoffen auf der Kolonne 926

S. SÎRBU
Forschungsgeräte. Elektromagnetische Titrierungsklammer 928

S. Mager: **Kernmagnetresonanz. Anwendung in der organischen Chemie. V. Gestaltungsanalyse**

Es werden die hauptsächlichen Anwendungsbereiche der Kernmagnetresonanz bei der Gestaltungsanalyse, der Festlegung der präferentialen Beschaffenheit und der Ermittlung der energetischen Schranke der Gestaltungsscheidung (Bestimmung der Aktivierungsparameter $\Delta G^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ und $\Delta S^{\neq}$) dargelegt. Zu diesem Zweck werden die bezeichnendsten Charakteristiken der KMR-Spektren angewandt: Maximumfläche, chemische Verschiebungen und Kupplunkskonstanten.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 861
D.K. 543.422.25:547.1

S. Goldstein, Al. Duca: **Über die Abscheidung und Reinigung des Vitamins B_{12} auf Ionenaustauschern**

Im weiteren Verlauf von Forschungen im Hinblick auf den Beitrag der analytischen Chemie zur industriellen Herstellung des Vitamins B_{12} behandeln die Verfasser die Möglichkeiten, die sich durch die Chromatographie in der Ionenaustauscherkolonne für die Abscheidung, Konzentration, Reinigung und Dosierung des Vitamins B_{12} aus den Kulturenmedien bei der Biosynthese des Vitamins B_{12} und den übrigen Phasen des Herstellungsprozesses ergeben. Die Verfasser verwenden ein schwach saueres Karboxylharz, Typ Amberlit 50-XE-64, und bestimmen die Experimentalbedingungen für die Abscheidung und Reinigung des Vitamins B_{12} aufgrund der Elutionskurve und mit Hilfe einer graphischen Darstellungsmethode des Vitamins B_{12}. Die Flächen der Elutionskurve werden mit einem Elektronenrechner integriert. Die erzielten Versuchsdaten bestätigen die Einfachkeit und Selektivität der Methode, die für die automatische Bestimmung des Vitamins B_{12} in den Phasen des Herstellungsprozesses angepasst werden kann. Die Fehlmessungen betragen 3,28%.

Rev. Chim., **24**, 1973, nr. 11, p. 871
D.K. 661.183.123.577.164.16

C. Calistru, I. Siminiceanu, C. Hagiu, C. Petrilă: **Bilanzaufstellung während des Gewinnungsprozesses des Rohgases für die Ammoniaksynthese. I. Methanumwandlung mit Wasserdampf**

Aufgrund der Definiermethode der Umwandlungsgrade werden die algebrischen Gleichungen für die Massenbilanz sowie die Gleichung der Wärmebilanz im Prozess der ersten katalytischen Konversionsstufe des Methans mit Wasserdampf festgelegt. Mit Hilfe eines Rechners werden die Systeme der Gleichungen für das thermodynamische Gleichgewicht in einem breiten Parameterabschnitt gelöst und neue Werte für die theoretischen Umwandlungsgrade erzielt. Die Verfasser führen Aufstellungsbeispiele für die theoretischen und realen Massen- und Wärmebilanzen an. Die an einem Versuchsreaktor erzielten Daten zeigen, dass dessen Betrieb sich dem chemischen Gleichgewicht annähert. Demnach stellen die Gleichungen des thermodynamischen Gleichgewichts das mathematische Modell der Massenumwandlungsprozesse dar.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 880
D.K. 661.53:66.012.34

M. Zaharescu, M. Mavrodin-Tărăbîc, I. Onaca, I. Solacolu: **Zyrkonische keramische Stoffe. Elektrische Eigenschaften**

Es werden zyrkonische keramische Stoffe beschrieben, die mit Kalzium-, Yttrium-Lantamoxyden usw. stabilisiert wurden. Die Verfasser analysieren deren elektrische Eigenschaften, die ihre Eignung als Elektrolyt in Brennstoffzellen von hoher Temperatur (1000—1200°C) bestimmen. Mit Hilfe dieser Zellen kann die chemische Energie einiger billigen und leicht beschaffbaren Brennsotffe in elektrische Energie umgewandelt werden.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 888
D.K. 666.31

A. Mănciulescu: **Erwägungen in bezug auf die Versuchsprogrammierung und Regressionsanalyse**

Es werden die am häufigsten angewandten Methoden der spezifischen Projektierung von Versuchen in der Chemieindustrie dargelegt: Faktorialprogrammierung, Fraktional-Faktorialprogrammierung, Box-Wilson-Programmierung. Die Verfasser beziehen sich sodann auf die Entwicklung einer Analyse durch Regression aufgrund der, in spezifischer Weise programmierten Versuchsdaten und erläutern die Phasen der Anwendung einer solchen Analyse: Auswahl eines mathematischen Modells, Berechnung der Koeffizienten, statistische Überprüfung des mathematischen Modells (Variationsanalyse), Auswertung des mathematischen Modells. Anhand einer Untersuchung der Absorbtion des Ammoniaks in Wasser aus einem gasförmigen Gemisch Ammoniak-Stickstoff wird die Versuchsprogrammierung und die Regressionsanalyse veranschaulicht.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 898
D.K. 66.001.57:62—503.55

V. s. Radcenco: **Möglichkeiten der Kenndatenoptimierung der Wärmepumpen mit Dampfverdichtung vom Standpunkt der Verluste infolge der Irreversibilität**

Der Verfasser analysiert den Einfluss der Irreversibilität der Arbeitsprozesse der Wärmepumpen mit Dampf auf deren Wirtschaftlichkeit. Es wird auf das Vorhandensein einer optimalen Kondensationstemperatur des Arbeitsmittels hingewiesen, bei dem die Summe der inneren und äusseren Verluste als Folge der Irrversibilität minimal und die Auslastung maximal sind.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 904
D.K. 681.3—52:621.68

G. Mândru, E. Popescu, A. Munteanu: **Korrosionsteste der Legierung Zircaloy-2 in Wasser bei hoher Temperatur**

Die Legierung Zircaloy-2 wurde in einem wässrigen alkalischen Medium bei einer Temperatur von 300°C und einem Druck von 90 atü einem Korrosionstest unterzogen, dessen Ergebnisse im vorliegenden Aufsatz dargelegt werden. Unter den untersuchten Mediumsbedingungen wurde die Korrosionskinetik geprüft. Die vorgenommene metallographische Untersuchung gab Aufschluss über die Morphologie der Hydride, die sich während des Korrosionsprozesses gebildet haben.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 909
D.K. 620.193:669.296.018

G. Baiulescu, P. Mărcuţă: **Methylviolett-Reagenzmittel für den Nachweis des Schwefeldioxyds in der Atmosphäre**

Die Verfasser unterbreiten den Vorschlag, Methylviolett N als Reagens für den spektrophotometrischen Nachweis des Schwefeldioxyds, in der Atmosphäre zu verwendet. Das Reagenz gestatet den Nachweis des Schwefeldioxyds, das in Natriumtetrachlorquecksilber-Lösung zurückgehalten wird mit Hilfe einer spektrophotometrischen Methode in zwei Varianten, bei 590 nm oder 606 nm, im Konzentrationsbereich 0,06—2,0 μg SO_2/ml. Das vorgeschlagene Reagenzmittel weist eine gute Toleranz gegenüber den Stickstoffoxyden auf, ist leicht zu handhaben und erfordert keine leistungsstarke Apparatur, wobei gleichzeitig rasch ein Ergebnis erzielt wird.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 912
D.K. 543.42.062—41:546.224—31

SOMMAIRE

S. MAGER

La résonance magnétique nucléaire. Applications en chimie organique. V. L'analyse conformationnelle 861

I. SCHWARTZ, D. GHIRAN, I. SIMITI

Contributions à l'étude de certains hétérocycles. XXXIII. La basicité de certains 5-aryl-2-amino-1,3,4-oxadiazols .. 868

S. GOLDSTEIN, AL. DUCA

Au sujet de la séparation et de la purification de la vitamine B_{12} sur des échangeurs d'ions 871

C. A. COCIAŞU

L'obtention de l'acide acétique par carbonilation du méthanol..... 875

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, C. HAGIU, C. PETRILĂ

Elaboration des bilans dans le processus d'obtention du gaz brut pour la synthèse de l'ammoniac. I. La transformation du méthane à la vapeur d'eau..... 880

M. ZAHARESCU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

Masses céramiques zirconiques. Propriétés électriques 888

A. MĂNCIULESCU

Considérations sur la programmation des expériences et l'analyse par régression 898

VS. RADCENCO

Possibilités d'optimisation des caractéristiques des pompes de chaleur à compression de vapeur en fonction des pertes causées par l'irréversibilité..... 904

G. MĂNDRU, E. POPESCU, A. MUNTEANU

Essais de corrosion sur l'alliage Zircaloy-2 en eau à une température élevée.. 909

CHIMIE ANALYTIQUE

G. BAIULESCU, P. MĂRCUŢĂ

Le méthylviolet comme réactif pour la détermination du bioxyde de soufre dans l'atmosphère 912

R. NUŢIU

Le dosage en mélange de l'acide thioglycolique, dithiodiglycolique et thiodiglycolique 916

C. CONSTANTINESCU

Etudes spectrophotométriques des réactions de couleur entre les colorants basiques et le thalium. 2. La réaction entre l'ion Tl(III) et le vert furfurol 919

L. ANTONESCU, G. KALMUŢCHI

Le comportement thermoanalytique de certains complexes oxomolybdène (V) 923

T. UNGURENAŞU, S. FIŞEL

La séparation chromatographique sur colonne des éléments du groupe II dans des celluloses substituées aux groupes azo 926

S. SÎRBU

Outillage de recherche. Pincettes électromagnétiques de titrage..... 928

S. Mager: **La résonance magnétique nucléaire. Applicaitons en chimie organique. V. L'analyse conformationnelle**

On présente les plus importantes applications de la résonance magnétique nucléaire, dans le domaine de l'analyse conformationelle, l'établissement des conformations préférentielles, la détermination des équilibres conformationnels, de la barrière energétique qui sépare les conformers entre eux (détermination des paramètres d'activation ΔG, ΔH et ΔS. On utilise à cette fin les caractéristiques les plus significatives des spectres RMN: la surface des maximums, les déplacements chimiques et les constantes de couplage.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 861
C.D. 543.422.25:547.1

S. Goldstein, Al. Duca: **Au sujet de la séparation et de la purification de la vitamine B_{12} sur des échangeurs d'ions**

Suite à des recherches concernant la contribution de la chimie analytique à la fabrication industrielle de la vitamine B-12, les auteurs s'occupent des possibilités offertes par la chromatographie sur colonne aux échangeurs d'ions pour la séparation,, la concentration, la purification et le dosage de la vitamine B-12 des milieux de culture de la biosynthèse de la vitamine B-12 et des autres phases du processus de fabrication. En utilisant une résine carboxy lique, faiblement acide du type Amberlite 50-XE-64, les auteurs établissent les conditions expérimentales pour la séparation et la purification de la vitamine B-12, sur la base de la courbe d'élution. Ils utilisent à cet effet une méthode graphique pour la détermination de la vitamine B-12, les surfaces de la courbe d'élution étant intégrées au moyen d'un calculateur électronique.
Les données expérimentales obtenues démontrent que la méthode est simple, sélective et peut être adaptée pour automatiser la détermination de la vitamine B-12, dans les phases du processus de fabrication, l'erreur étant de 3,28%.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 871
C.D. 661.183.123.577.164.16

C. Calistru, I. Siminiceanu, C. Hagiu, C. Petrilă: **Elaboration des bilans dans le processus d'obtention du gaz brut pour la synthèse de l'ammoniac. I. La transformation du méthane à la vapeur d'eau**

On établit sur la base de la méthode de la définition des degrés de transformation les équations algébriques de bilan de masse, ainsi que l'équation du bilan thermique dans le processus du premier échelon de conversion catalytique du méthane à la vapeur d'eau. On résout au moyen d'un calculateur les systèmes des équations de l'équilibre thermodynamique dans un large intervalle des paramètres et on obtient de nouvelles valeurs des degrés de transformation théoriques. On donne des exemples d'établissement des bilans théoriques et réels de masse et thermique. Les données obtenues sur un réacteur expérimental indiquent que celui-ci fonctionne dans le voisinage de l'équilibre chimique et, par conséquent, les équations de l'équilibre thermodynamique constitue le modèle mathématique des processus de transformation de masse.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 880
C.D. 661.53:66.012.34

M. Zaharescu, M. Mavrodin-Tărăbic, I. Onaca, I. Solacolu: **Masses céramiques zirconiques. Propriétés électriques.**

L'article présente les masses céramiques zirconiques stabilisées par des oxydes de calcium, d'ytrium, de lanthane etc. On analyse leurs propriétés électriques, qui se trouvent à la base de l'utilisation de celles-ci comme électrolytes dans les piles à combustible de température élevée (1000—1200°), capables de transformer en énergie électrique l'énergie chimique de certains combustibles non marché et facilement accessibles.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 888
C.D. 661.31

A. Mănciulescu: **Considérations sur la programmation des expériences et l'analyse par régression**

On présente les méthodes les plus fréquemment utilisées pour la projection spécifique des expériences dans l'industrie chimique: la programmation factorielle, la programmation fractionnele-factorielle la programmation Box-Wilson.
On fait par la suite certaines considérations sur le développement d'une analyse par régression, sur la base des données expérimentales programmées de façon spécifique. On analyse les échelons que comporte l'application de l'analyse par régression: sélection d'un modèle mathématique, calcul des coefficients, vérification statistique du modèle mathématique (analyse de variation), interprétation du modèle mathématique.
La programmation des expériences et l'analyse par régression sont illustrées par l'application à l'étude de l'absorption de l'ammoniac dans l'eau, dans le mélange gazeux ammoniac — azote.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 898
C.D. 66.001.57:62—503.55

Vs. Radcenco: **Possibilités d'optimisation des caractéristiques des pompes de chaleur à compression de vapeur en fonction des pertes causées par l'irréversibilité**

On analyse l'influence de l'irréversibilité des processus de travail de la pompe de chaleur à vapeur sur l'efficience économique de celle-ci. On démontre l'existence d'une température optimum de condensation de l'agent de travail pour laquelle la somme de pertes intérieures et extérieures causées par l'irréversibilité est minimum et le rendement exergétique devient maximum.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 904
C.D. 681.3—52:621.68

G. Mândru, E. Popescu, A. Munteanu: **Essais de corrosion sur l'alliage Zircaloy-2 en eau à une température élevée**

L'article contient les résultats d'essais de corrosion sur l'alliage Zircaloy-2 en milieu aqueux alcalin à la température de 300°C et à une pression de 90 atm.
On a examiné la cinétique de corrosion dans les conditions de milieu étudiées.
L'étude métallographique effectuée a mis en évidence la morphologie des hydrures formées durant le processus de corrosion.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 909
C.D. 620.193:669.296.018

G. Baiulescu, P. Mărcuţă: **Le méthylviolet comme réactif pour la détermination du bioxyde de soufre dans l'atmosphère**

On propose l'utilisation du violet de méthyl N comme réactif pour la détermination spectrophotométrique du bioxyde de soufre dans l'atmosphère.
Le réactif permet de déterminer le bioxyde de soufre retenu en solution de tétrachloromercuriate de sodium, par une méthode spectrophotométrique en deux variantes, à 590 nm ou à 606 nm, sur le domaine de concentrations, 0,06—2,0 μg de SO_2/ml.
Le réactif proposé présente une très bonne tolérance à l'égard des oxydes d'azote, une procédure de travail simple, qui n'exige pas l'utilisation d'un appareillage de grande performance et un intervalle de réponse court.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 11, p. 912
C.D. 543.42.062—41:546.224—31

S. Mager

REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ. APLICAȚII ÎN CHIMIA ORGANICĂ

V. Analiza conformațională*

În ultimii 10—15 ani, rezonanța magnetică nucleară și-a cucerit o poziție cu totul deosebită, ca metodă indispensabilă de investigare chimică, utilizată, mai ales, în elucidarea unor probleme de structură și reactivitate a compușilor organici.

Printre domeniile chimiei organice beneficiare ale aplicării celor mai noi cuceriri în teoria și tehnica rezonanței magnetice nucleare, se numără și analiza conformațională.

Analiza conformațională reprezintă în chimia organică un domeniu relativ nou ale cărui baze moderne au fost puse de Odd Hassel (1930—1955) și de către Derek H. R. Barton (1950—1960), care au revoluționat întregul mod de gîndire în chimia compușilor saturați, făcînd trecerea de la formulele bidimensionale și interpretarea cvasiempirică a reactivității moleculelor, la formulele tridimensionale și interpretarea rațională a reactivității acestora.

Conformațiile unei molecule reprezintă diversele aranjamente tridimensionale ale acesteia, determinate de rotațiile, mai mult sau mai puțin libere, în jurul legăturilor simple, iar analiza conformațională reprezintă studiul stabilității relative a conformerilor și corelarea conformațiilor moleculelor cu proprietățile lor fizice și chimice.

Principiile analizei conformaționale și-au găsit o imediată și largă aplicare, în special, în domeniul chimiei produșilor naturali în clasele steroidelor, terpenelor, alcaloizilor, glucidelor, substanțe care conțin în moleculele lor cicluri hexaatomice saturate.

Aplicarea rezultatelor analizei conformaționale la studiul stabilității derivaților disubstituiți ai ciclohexanului a dus, de exemplu, la revizuirea (1947) configurației 1,3-dimetilciclohexanului, dovedindu-se stabilitatea mai mare a izomerului *cis* (conformerul mai stabil posedă ambele grupări în poziție ecuatorială, fig. 1, spre deosebire de derivații 1,2 și 1,4 mai stabili în configurația *trans* cu ambii substituenți ecuatoriali), în contradicție cu conceptele clasice, care postulau stabilitatea generală mai mare a izomerilor *trans*.

Analiza conformațională explică și reactivitatea diferită a compușilor în funcție de conformația lor, stabilind, de exemplu, pentru reacțiile de eliminare ionică bimoleculară condiția dispunerii într-o conformație anti a atomilor ce se elimină.

Analiza conformațională explică reactivitatea mai mare a substituenților ecuatoriali față de cei axiali în reacțiile de hidroliză și esterificare, viteza mai mare de oxidare a alcoolilor secundari în conformație axială (se elimină hidrogenul ecuatorial), deschidere diaxială a epoxizilor steroidelor, adiția diaxială la dublele legături etc.

Ideile analizei conformaționale au revoluționat nu numai studiul structurilor compușilor organici, dar au dus la noi principii sintetice, cum ar fi principiul controlului stereochimic conformațional folosit de Woodward în sinteza totală a reserpinei.

Pe lîngă celelalte metode fizico-chimice la care face apel analiza conformațională, rezonanței magnetice nucleare îi revine un rol de primă importanță, oferind posibilitatea stabilirii conformației preferențiale; determinării populațiilor relative ale diverselor conformații (a echilibrelor conformaționale), aflării barierei energetice ce separă conformerii între ei, deci, a parametrilor de activare ($\Delta G^{\neq}, \Delta H^{\neq}, \Delta S^{\neq}$) etc. Pentru aceasta, se apelează la cele mai importante caracteristci ale RMN, studiindu-se suprafețele maximelor, deplasările chimice și constantele de cuplaj.

1. Utilizarea suprafeței maximelor (semnalelor)

În cazul ciclohexanului, protonii ecuatoriali sînt mai puțin ecranați, absorbind la cîmpuri mai joase decît cei axiali. Rotația în jurul legăturilor C—C provoacă trecerea unei forme scaun în cealaltă (fig. 2),

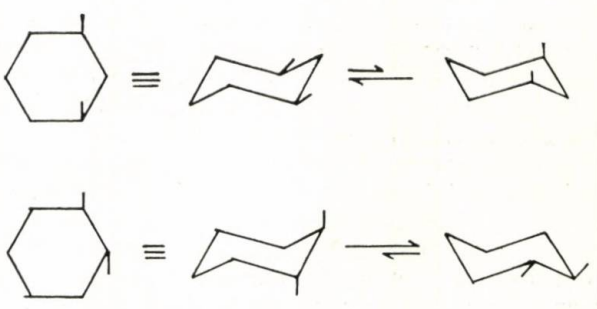


Fig. 1. Configurațiile și conformațiile *cis*-1,3-dimetilciclohexanului și *trans*-1,2-dimetilciclohexanului.

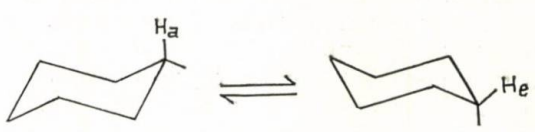


Fig. 2. Echilibrul conformațional al ciclohexanului.

* Nota IV-a a apărut în Revista de Chimie, 22, 1971, p. 233.

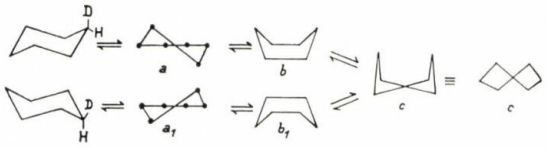


Fig. 3. Conformaţiile intermediare în echilibrul conformaţional al d_{11}-ciclohexanului.

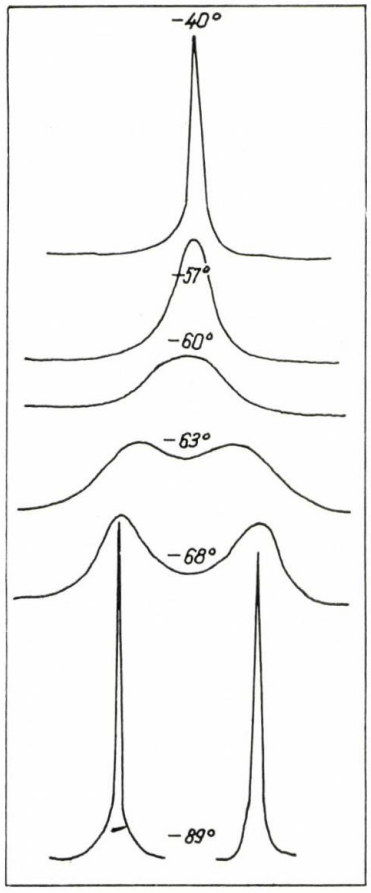


Fig. 4. Spectrele RMN ale d_{11}-ciclohexanului la diverse temperaturi.

determinînd transformarea protonilor ecuatoriali în axiali şi a celor axiali în ecuatoriali. Datorită vitezei mari de interconversie, toţi cei 12 protoni dau un singur semnal de absorbţie în spectrul RMN, corespunzînd ambianţei medii a protonilor.

La temperaturi din ce în ce mai scăzute, pe măsură ce interconversia este încetinită, se obţin spectre care reflectă ambianţele instantanee ale protonilor în ambele conformaţii scaun; apar, deci, semnale diferite pentru protonul axial şi ecuatorial, de îndată ce protonul petrece un timp suficient în fiecare conformaţie. Datorită, însă, cuplajului fiecărui proton cu cel geminal şi, în acelaşi timp, şi cu cei patru protoni vicinali, spectrele sînt extrem de complexe, practic imposibil de interpretat. Se recurge, de aceea, la metoda simplificării spectrelor prin deuterare. Efectuîndu-se determinări la temperaturi din ce în ce mai joase pe d_{11}—ciclohexan (a cărui trecere dintr-o conformaţie scaun în cealaltă este redată în figura 3), se obţin spectrele din figura 4, în care semnalul unic al protonului, în ambianţa lui medie, a fost despicat în cele două semnale caracteristice protonului ecuatorial şi axial. Formele intermediare *semiscaun* a, a_1, precum şi cele flexibile *barcă* (baie b), b_1 şi *barcă torsionată* („skew boat") c nu pot fi puse în evidenţă în spectrul RMN al d_{11}—ciclohexanului, datorită barierelor joase de energie care le separă. (Barierele energetice accesibile acestei tehnici se extind de la limita de 20—25 kcal/mol, de unde compuşii devin prea instabili spre a putea fi izolaţi, pînă la 5—6 kcal/mol, limită sub care poate fi utilizată numai spectroscopia de microunde).

În cazul ciclohexanului ca atare, este evident că populaţiile conformerilor cu *He* şi *Ha* vor fi egale. Pentru derivaţii substituiţi însă, conformerul cu substituentul ecuatorial posedînd o energie mai joasă va avea o concentraţie mai mare în amestecul de echilibru. Proporţia celor doi conformeri se poate evalua cu ajutorul spectrelor RMN, utilizînd fie suprafeţele maximelor (proporţionale cu populaţiile conformerilor), fie deplasările chimice.

Utilizînd suprafaţa de sub maxim, se pot stabili populaţiile celor doi conformeri prin simpla măsurare a suprafeţelor (a şi e) celor două semnale, făcînd apel la relaţiile:

$$\frac{\mathrm{Na}}{\mathrm{Ne}} = \frac{a}{e} \text{ şi } \mathrm{Na} + \mathrm{Ne} = 1 \qquad (1)$$

în care Na şi Ne reprezintă populaţiile celor doi conformeri, iar a şi e suprafeţele de sub maxim măsurate în spectru, la temperatură scăzută.

2. Utilizarea deplasării chimice

Utilizînd parametrul deplasare chimică, se are în vedere că deplasarea chimică pentru un proton oarecare, reprezintă media diverselor deplasări chimice pentru acel proton, în diferitele conformaţii posibile. Pentru protonii axiali şi ecuatoriali într-un derivat al ciclohexanului, de exemplu, deplasarea chimică τ va avea valoarea:

$$\tau = \tau_e \ \mathrm{Ne} + \tau_a \mathrm{Na} \qquad (2)$$

în care τ_e şi τ_a reprezintă deplasările chimice pentru protonul aflat în poziţie ecuatorială, respectiv axială.

Valoarea τ se află din spectrul efectuat la temperatura ambiantă, iar pentru aflarea valorilor τ_e şi τ_a, se recurge fie la spectrele la temperaturi joase, fie la spectrele unor compuşi cu o grupare voluminoasă, ce ocupă întotdeauna o poziţie ecuatorială, asigurînd astfel posibilitatea rezolvării celor doi izomeri (fig. 5).

Determinarea echilibrului conformaţional, respectiv a *constantei de echilibru conformaţional,* se poate realiza cu ajutorul parametrilor obţinuţi din spectrele RMN, utilizînd relaţia:
$\tau = \mathrm{Na}\tau_a + \mathrm{Ne}\tau_e$ sub forma:

$$K = \frac{\tau_a - \tau}{\tau - \tau_e} \qquad (3)$$

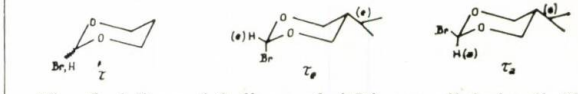


Fig. 5. 2-Brom-1,3-dioxanul şi 5-izopropil derivaţii săi.

și știind că:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \qquad (4)$$

Se poate determina, astfel, *„energia liberă conformațională"*, adică excesul de energie liberă a unei conformații față de conformația cu energie liberă minimă.

Pe această cale s-a determinat, de exemplu, poziția echilibrului conformațional al 5-fluor-1,3 dioxanului (fig. 6) utilizîndu-se, pentru determinarea valorii deplasării chimice, τ, compusul fluorurat ca atare, iar pentru stabilirea valorilor, τ_e și τ_a, izomerii *cis* și *trans* corespunzători, care conțin o grupare izopropil în poziția 2 (fig. 7).

Determinarea lui ΔG^0 pentru gruparea izopropil din poziția 2 în 1,3-dioxani dă o valoare de 4,2 kcal/mol care, conform tabelei 1, arată că 99,9% din molecule, în cazul echilibrului reprezentat în figura 8, se găsesc în conformația cu gruparea izopropil în poziția *e*. Se poate avea, astfel, certitudinea că, în spectrul RMN al *cis* și *trans*-2-izopropil-5-fluor-1,3-dioxanului, s-a determinat într-adevăr τ_a, respectiv τ_e.

Introducînd valorile lui τ, τ_e și τ_a în ecuația (3) și (4) se calculează $\Delta G^0 = 0{,}78$ kcal/mol, ceea ce corespunde unei proporții de aproximativ 80% în favoarea izomerului *cis*.

Determinarea energiei libere de activare se poate efectua tot utilizînd parametrii furnizați de spectrele RMN. Un exemplu îl oferă echilibrul 5,5-dimetil-1,3-dioxanului (fig. 9), care prezintă avantajul izolării protonilor de la atomul de carbon C_2 de ceilalți protoni din moleculă, astfel încît în spectru se va evidenția un model de cuplare de tip *AB*, ușor de analizat. Din spectrele redate în figura 10, se observă că semnalul unic, reprezentînd ambianța medie a protonilor H*a* și H*e*, se transformă o dată cu scăderea temperaturii în cvartetul tipic cuplajului *AB*, care permite calcularea deplasărilor chimice pentru H*e* și H*a* și măsurarea constantei de cuplaj *J*.

Cunoscînd valorile ν_1, ν_2, ν_3 și ν_4 din spectrul de temperatură joasă, cu ajutorul relației (5) se poate afla diferența deplasărilor chimice ($\Delta\delta_{He,Ha}$)

$$\Delta\delta_{He,Ha} = \sqrt{(\delta_4 - \delta_1)(\delta_3 - \delta_2)} \qquad (5)$$

necesară calculului constantei de viteză, k (6), a transformării reprezentate în figura 9.

PROPORȚIA IZOMERULUI STABIL (*B*) ÎN FUNCȚIE DE VALOAREA CONSTANTEI DE ECHILIBRU *K* ȘI A DIFERENȚEI DE ENERGIE LIBERĂ $\Delta G°$ LA 25°, PENTRU UN ECHILIBRU DE TIPUL $A \rightleftharpoons B$.

Tabela 1

% izomer stabil (*B*)	*K*	$-\Delta G^0_{25}$ kcal/mol
50	1	0
60	1,5	0,24
75	3	0,65
80	4	0,82
90	9	1,32
95	20	1,8
99	100	2,7
99,9	1 000	4,1
99,99	10 000	5,5

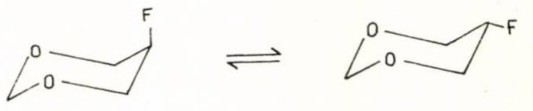


Fig. 6. Echilibrul conformațional al 5-fluor-1,3-dioxanului.

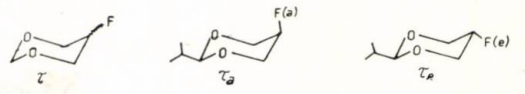


Fig. 7. 5-fluor-1,3-dioxanul și 2-izopropilderivații corespunzători utilizați pentru determinarea deplasărilor chimice τ, τ_e și τ_a.

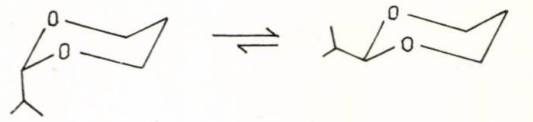


Fig. 8. Echilibrul conformațional al 2-izopropil-1,3-dioxanului.

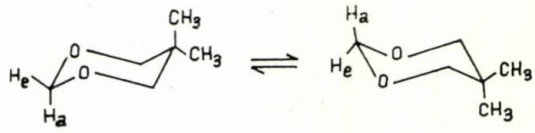


Fig. 9. Echilibrul conformațional al 5,5-dimetil-1,3-dioxanului.

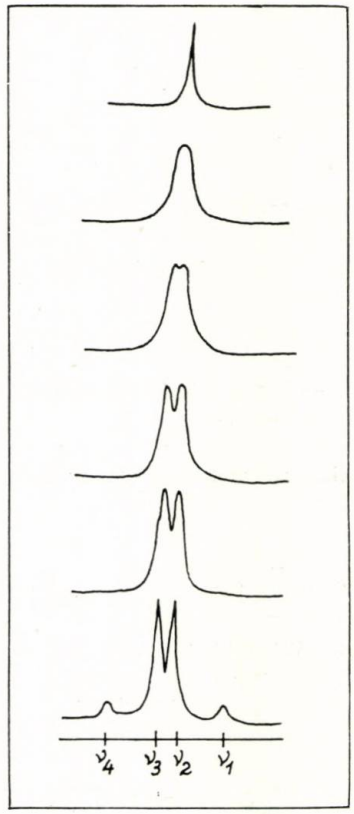


Fig. 10. Spectrele RMN schematizate ale 5,5-dimetil-1,3-dioxanului la diverse temperaturi.

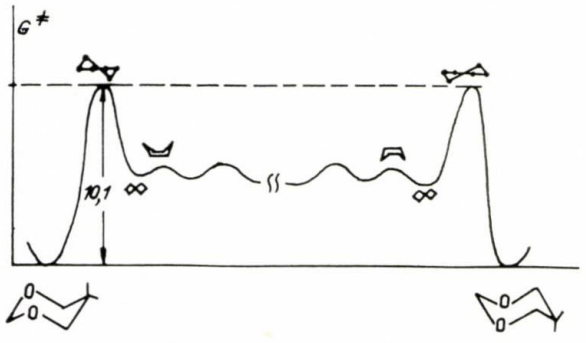


Fig. 11. Diagrama energetică pentru 5,5-dimetil-1,3-dioxan.

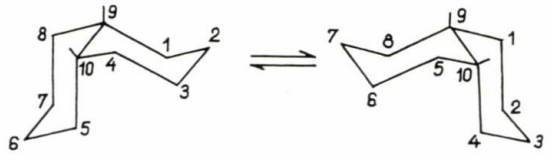


Fig. 12. Echilibrul conformațional al *cis*-decalinei.

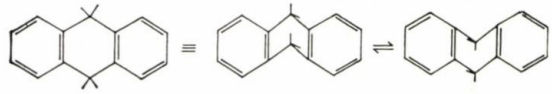


Fig. 13. Echilibrul conformațional al 9,10-dihidroantracenului.

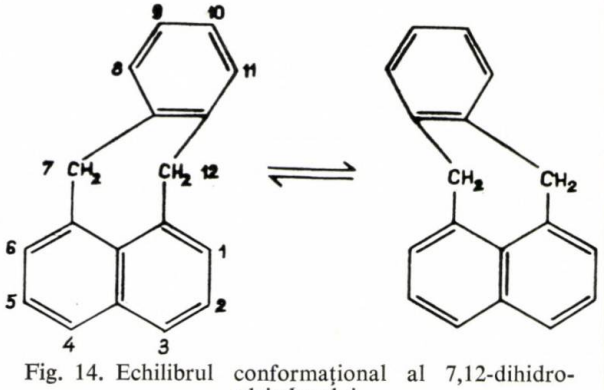


Fig. 14. Echilibrul conformațional al 7,12-dihidropleiadenului.

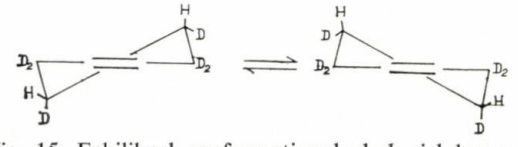


Fig. 15. Echilibrul conformațional al d_6-ciclohexenei.

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{\Delta\delta^2_{He,\ Ha} + 6\ J^2_{He,\ Ha}} \qquad (6)$$

În același timp, conform ecuației lui Eyring (7):

$$k = \frac{k_B\ T}{h} \exp(-\Delta G^{\neq}/RT) \qquad (7)$$

astfel că:

$$\Delta G^{\neq} = -RT \ln \frac{hk}{k_B\ T} \qquad (8)$$

în care k_B este constanta lui Boltzmann, h, constanta lui Planck, iar R, constanta generală a gazelor.

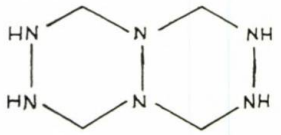
În cazul concret al 5,5-dimetil-1,3 dioxanului, calculul duce la valoarea energiei libere de activare $\Delta G^{\neq} = 10{,}1$ kcal/mol, necesar, pentru a trece de la o formă scaun la cealaltă peste bariera energetică, prin forma *semiscaun* (fig. 11), care posedă patru atomi din ciclu coplanari. (Formele flexibile barcă și barcă torsionată, au o stabilitate intermediară între conformațiile scaun și semiscaun).

Efectuînd determinări la diverse temperaturi, se pot afla și ceilalți parametri de activare $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$, reprezentînd grafic ecuația (9), liniarizată prin logaritmare:

$$k = \frac{k_B\ T}{h} \exp^{(-\Delta H^{\neq}/RT)} \cdot \exp^{(\Delta S^{\neq}/R)} \qquad (9)$$

În cazul decalinelor, mobilitatea inelului ciclohexanic este blocată în *trans* decalină, dar *cis*-decalina se poate prezenta sub forma celor doi conformeri în echilibru (fig. 12). Calculele prevăd existența unei bariere mai înalte, comparativ cu ciclohexanul, deși spectrele RMN efectuate pînă la —121°C nu sesizează diferențieri între protonii moleculelor „înghețate". Ipoteza emisă inițial (existența unei bariere prea joase spre a fi detectată cu ajutorul spectrelor RMN) a fost abandonată, stabilindu-se că în *cis*-decalină apare o cvasiechivalență accidentală a tuturor protonilor în conformerii „înghețați".

Un caz interesant îl reprezintă heterociclul analog al decalinei (I) la care poate să aibă loc o inversie a



I

ciclului și pentru configurația *trans*, deoarece procesul este însoțit de inversia azotului. Bariera energetică care separă cei doi conformeri a fost evaluată cu ajutorul spectrelor RMN, $\Delta G^{\neq} = 16{,}6$ kcal/mol.

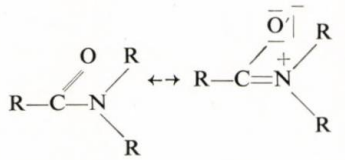
În cazul 9,10-dihidroantracenului *, ciclul central al moleculei nu poate adopta decît o formă barcă, iar molecula trece rapid dintr-o formă barcă în cealaltă (fig. 13) (moleculă de tip „fluture"). Bariera energetică are, însă, o valoare joasă care nu a putut fi determinată cu ajutorul spectrelor RMN.

Pentru substanțe de tipul 7,12-dihidropleiadenului (fig. 14) însă, conținînd în molecule un heptaciclu care suferă inversia mult mai greu, bariera energetică măsurată cu ajutorul spectrelor RMN este: $\Delta G^{\neq} = 13{,}5$ kcal/mol.

În ceea ce privește inelul ciclohexenic, inversia de la o conformație la alta a fost studiată cu ajutorul derivatului deuterat (fig. 15), urmărind schimbările spectrului pînă la —170°C, energia liberă de activare fiind: $\Delta G^{\neq} = 5{,}3$ kcal/mol, valoare la limita posibilităților de detectare ale metodei RMN.

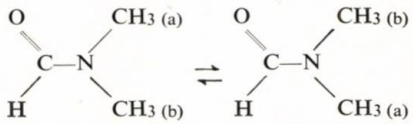
* Pozițiile 9 și 10 ale substituenților din această clasă de substanțe au fost denumite „lineară" (*l*) și „perpendiculară" (*p*). Prin trecerea de la un conformer la altul, pozițiile *l* devin *p*, iar cele *p* devin *l*. Ele se deosebesc de pozițiile „flagpole" și „bowsprit" din cazul formei barcă a ciclohexanului.

Un alt caz interesant, care se pretează la studii prin spectre RMN, este acela al amidelor care prezintă o rotație restrînsă în jurul legăturii C—N, rezultînd din caracterul parțial de dublă legătură al acesteia (II a ↔ IIb):



(II a) (II b)

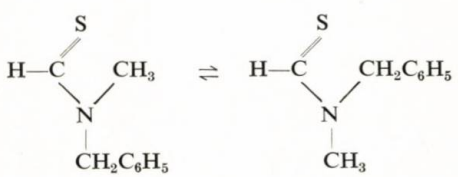
În cazul N, N-dimetilformamidei, rotația în jurul legăturii C—N cu caracter parțial de dublă legătură se face mai încet decît ar fi de așteptat, astfel că cele două grupări metil (dezecranate în mod diferit în



(III a) (III b)

funcție de distanța ce le separă de atomul de oxigen) petrec un timp suficient de lung în cadrul celor două conformații (III a și III b), pentru ca în spectrul la temperaturi normale să apară valori diferite pentru deplasările lor chimice. După cum se observă din figura 16, o dată cu ridicarea temperaturii, rotirea se face mai rapid, ajungîndu-se la coalescență la 118°C. Calculele corespunzătoare pun în evidență valoarea energiei libere de activare (la 118°) $\Delta G^{\neq} \approx 20{,}2$ kcal/mol. Aproximativ aceeași valoare a fost găsită și pentru alte temperaturi, astfel că $\Delta H^{\neq} \approx 20$ kcal/mol, iar $\Delta S^{\neq} \approx 0$.

În cazul tioamidelor, această barieră este, în general, mai mare, iar în cazul concret al N, N-(metilbenzil) tioformamidei, măsurătorile efectuate indică o energie de activare de aproximativ de 25 kcal/mol, în concordanță cu posibilitatea izolării celor doi rotameri (IVa, IVb):

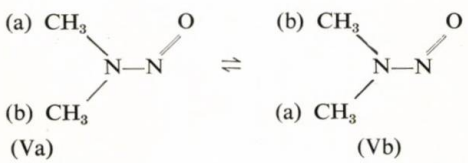


(IV a) (IV b)

(rotamerul „*trans*" mai stabil a fost izolat în formă pură, iar cel „*cis*" îmbogățit pînă la 75%).

Cazuri similare de împiedicare a rotației libere au fost confirmate și pentru compuși de tipul nitrozaminelor, nitriților aldehidelor aromatice etc.

Pentru echilibrul celor doi rotameri ai dimetilnitrozaminei (Va, Vb), energia liberă de activare are valoarea $\Delta G^{\neq} = 23$ kcal/mol.



(Va) (Vb)

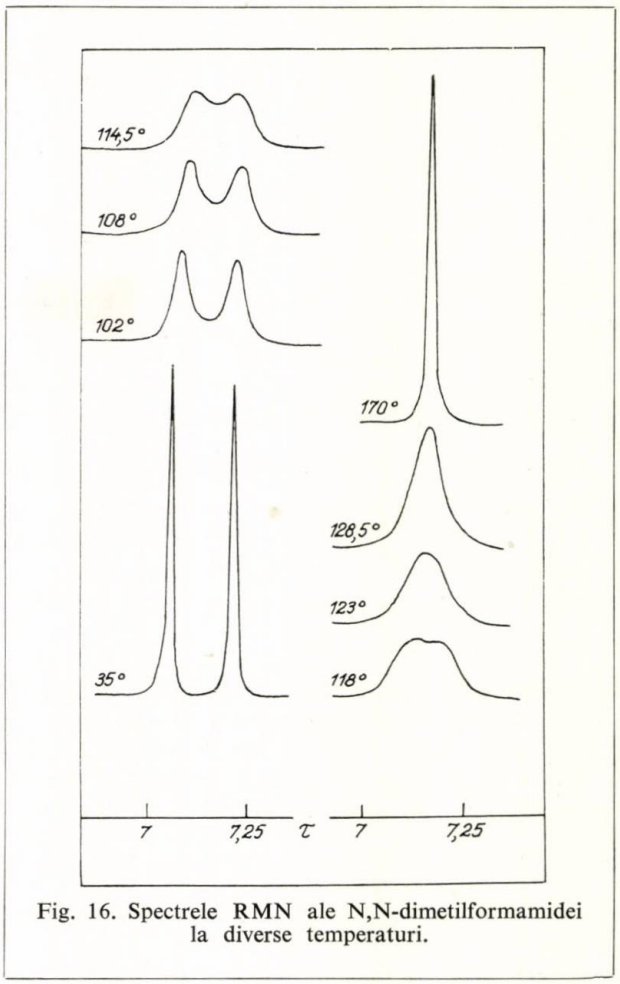
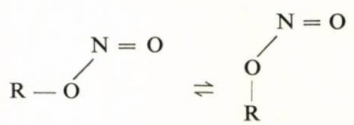


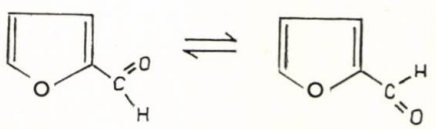
Fig. 16. Spectrele RMN ale N,N-dimetilformamidei la diverse temperaturi.

În cazul alchilnitriților (VIa, VIb)



(VI a) (VI b)

bariera energetică a fost apreciată în jurul valorii de 10 kcal/mol, iar pentru echilibrul rotațional al 2-formilfuranului (VII a, VII b), la aproximativ 11 kcal/mol.



VII a VII b

Din toate exemplele citate, referitoare la posibilitatea determinării echilibrelor conformaționale sau a barierelor energetice, se evidențiază faptul că spectrele RMN sînt în funcție de anumite fenomene dependente de timp. Aceasta îndreptățește utilizarea noțiunii de „scară RMN a timpului" și denumirea de „rezonanță magnetică nucleară dinamică" (DNMR = „dynamic nuclear magnetic resonance") atribuită metodei de investigare bazate pe observarea și analizarea spectrelor RMN care surprind fenomenul interconversiei conformerilor.

3. Utilizarea constantelor de cuplaj

Mărimea constantei de cuplaj este funcție de relațiile geometrice ale protonilor în cauză.

Pentru protoni de tipul H—C—C—H, aparținînd la doi atomi de carbon vecini ce se rotesc liber, constanta de cuplaj are valoarea $J \approx 7$ cps. În cazul inelului ciclohexanic, valoarea este de 2—3 ori mai mare pentru protonii „anti" (a,a) decît pentru cei „*gauche*" (e, e sau a, e).

Valorile 5—12 c.p.s și 2—4 c.p.s variază în funcție de unghiul diedru dintre atomii de H (fig. 17).

Calculele efectuate de Karplus au dus la stabilirea unei relații care exprimă dependența constantei de cuplaj de unghiul diedru dintre cei doi atomi de H:

$$J = J^{\circ} \cos^2 \varphi - 0{,}3 \text{ (cps)} \qquad (10)$$

J° reprezintă o constantă care are două valori: 8,5 cps, cînd unghiul φ variază de la 0° la 90° și 9,5 cps, pentru φ cuprins între 90° și 180°:

$$J = 8{,}5 \cos^2 \varphi - 0{,}3 \quad (0^{\circ} \leqslant \varphi \leqslant 90^{\circ}) \qquad (10\ a)$$

$$J = 9{,}5 \cos^2 \varphi - 0{,}3 \quad (90^{\circ} \leqslant \varphi \leqslant 180^{\circ}) \qquad (10\ b)$$

Dependența constantei de cuplaj J de unghiul diedru φ este reprezentată în figura 18.

Valoarea constantei de cuplaj depinde și de alți factori, cum ar fi: electronegativitatea și orientarea substituenților, hibridizarea atomilor de carbon, unghiul de valență, lungimea legăturii. Dependența de electronegativitate poate fi exprimată prin relația:

$$J = A - B \Delta E \qquad (11)$$

în care A este o constantă de ordinul a 9,5 cps, iar B, de ordinul a 0,8 cps; ΔE reprezintă diferența de electronegativitate între hidrogen și substituentul în cauză.

Mărimea influențelor datorită factorilor de mai sus nu este, însă, de natură să modifice substanțial valorile găsite au ajutorul ecuației lui Karplus, astfel încît aceste influențe pot fi considerate doar ca factori perturbatori.

Folosind ecuațiile lui Karplus, valorile constantelor de cuplaj pot fi transformate în valori ale unghiurilor diedre, fapt care oferă posibilitatea stabilirii conformațiilor. Pe această cale, s-a stabilit, de exemplu, conformația acidului shikimic, optîndu-se pentru conformația semiscaun și nu pentru cea barcă (fig. 19). Grupările hidroxil de la atomii de carbon C_4 și C_5 ocupă poziții ecuatoriale (e), iar cea de la atomul de carbon C_3 o poziție pseudoaxială (a').

Rezonanța magnetică nucleară și-a găsit un larg domeniu de aplicare și în biochimie și biologie, o dată cu perfecționările aduse în tehnica rezonanței

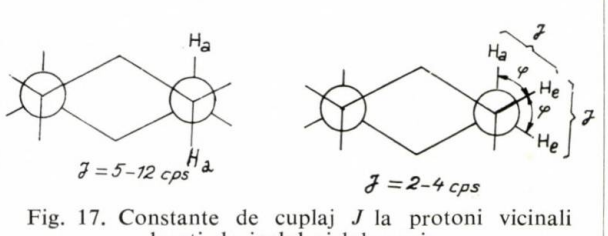


Fig. 17. Constante de cuplaj J la protoni vicinali legați de inelul ciclohexanic.

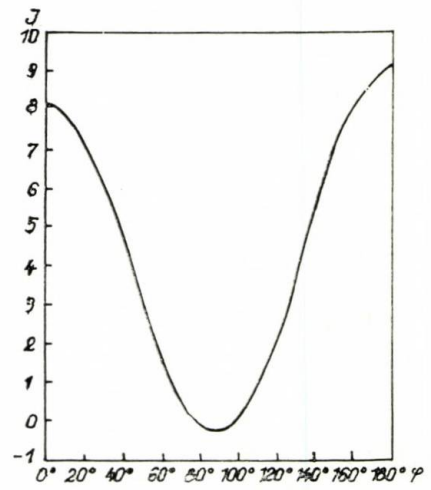


Fig. 18. Variația constantei de cuplaj în funcție de unghiul diedru φ.

magnetice nucleare a izotopului ^{13}C care permite evidențierea scheletului compușilor organici. Metoda prezintă și avantajul că, utilizînd energii de ordinul a 0,001 cal/mol, permite investigarea structurilor biopolimerilor, conformațiilor acestora, fără alterarea structurilor.

Au fost astfel analizate spectrele gramicidinei S—A, a ribonucleozei A, a lisozimului, precum și ale unor nucleoside și nucleotide. Cu ajutorul constantelor de cuplaj ^{13}C—^{31}P, ^{13}C—^{1}H și ^{31}P—^{1}H prin două sau trei legături ($^{2}J_{^{31}PO^{13}C_5}$, $^{3}J_{^{31}POC_5{}'{}^{13}C_4}$, $^{3}J_{^{31}POC_3{}'{}^{1}C_4}$ etc.) s-au precizat importante aspecte conformaționale referitoare la moleculele uridinei, acidului uridin-5'-fosforic sau a acidului timidinmonofosforic-3'5' ciclic (fig. 20). S-au stabilit amănunte legate atît de conformația restului acidului fosforic din acidul uridilic, cît și de conformațiile ciclului dezoxiribofuranozic și a ciclului format prin intermediul acidului fosforic din molecula acidului 3'5'-ciclic TMP.

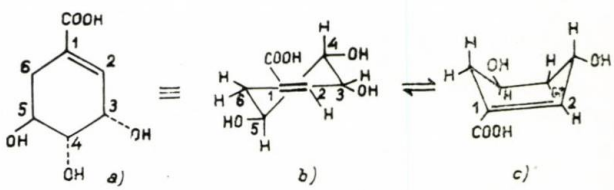


Fig. 19. Configurația (a) și conformațiile (b, c) acidului shikimic.

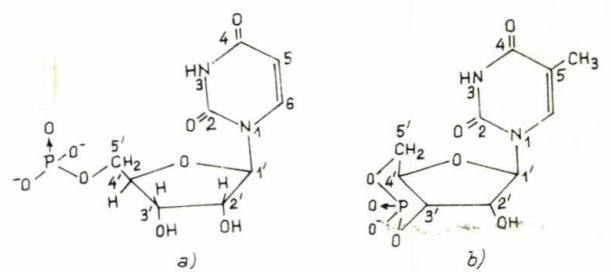


Fig. 20. Structura acizilor 5'-uridinmonofosforic (a) și timidinmonofosforic 3',5'-ciclic (b).

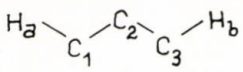


Fig. 21. Porțiune de catenă cu atomii de carbon coplanari dispuși în zig—zag.

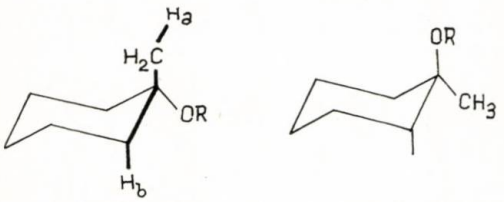


Fig. 22. Conformația în „W", posibilă doar în cazul izomerului cu gruparea metil axială.

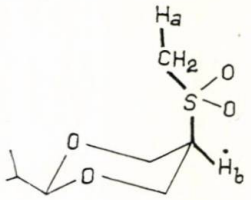


Fig. 23. Conformația 5 metilsulfonei 2 izopropil 1,3-dioxanului în care este posibil cuplajul ^4J (conformație „W").

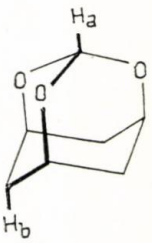


Fig. 24. Formula conformațională a trioxadamantanului în care este posibil un cuplaj prin intermediul a 5 legături (^5J).

Constantele de cuplaj pot fi utilizate și în alt mod în analiza conformațională, cunoscut fiind faptul că, doar în cazul în care dispoziția unei catene are o anumită orientare, este posibilă apariția unui cuplaj între protoni separați prin 3,4 sau 5 legături. O astfel de orientare a unei porțiuni de moleculă, în care atomii de carbon sînt coplanari și dispuși în zig-zag (fig. 21), este cunoscută sub numele de orientare în „*M*" sau „*W*". Pentru sisteme rigide care nu conțin structuri tensionate, constantele de cuplaj la distanță, datorită aranjamentului „*W*", sînt, în general, de 1—2 cps.

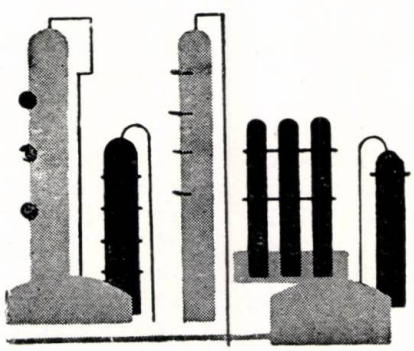
Cuplajul la distanță poate stabili dacă gruparea metil ocupă o poziție axială sau ecuatorială în compuși din clasa ciclohexanului (fig. 22). Cuplarea protonilor H_a și H_b, pentru care în spectru se poate măsura o constantă de cuplaj bine definită, este posibilă numai în cazul în care gruparea metil ocupă poziția axială.

În cazul 5-metilsulfonei-2-izopropil-1,3-dioxanului (fig. 23), spectrul RMN indică prezența unui cuplaj prin intermediul a patru legături (^4J). Valoarea acestei constante de cuplaj $J = 1{,}14 \pm 0{,}02$ evidențiază faptul că, dintre rotamerii posibili, gruparea metilsulfonă ocupă orientarea în care metilul este îndreptat spre interiorul ciclului, singura în care aranjamentul „W" este respectat. Faptul că cuplajul se realizează într-adevăr cu protonul din poziția 5 a ciclului dioxanic s-a dovedit prin sintetizarea compusului 5—d care nu prezintă cuplaj.

Un exemplu de cuplaj spin-spin, prin intermediul a cinci legături, în care se poate stabili poziția axială a unui proton, îl oferă molecula trioxadamantanului (fig. 24), în care cuplajul între protonul H_a și H_b se poate realiza doar dacă H_b ocupă o poziție axială.

Bibliografie

1. Bovey, F. A., Nuclear magnetic resonance spectroscopy Academic Press New York, London, 1969.
2. Jackman, L. M. și Sternhell, S., Applications of N.M.R spectroscopy in organic chemistry. Pergamon Press, 1969.
3. Eliel, E. L., Allinger, N. L., Angyal, S. J. și Morison, G. A., Conformational analysis, J. Wiley, New York, London, Sydney, 1965.
4. Binsch, G. The study of intramolecular rate procesesses by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance. Top. Stereochem. 1968, 3 p. 97—192.



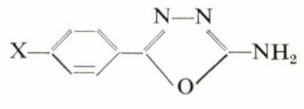
I. Schwartz, Doina Ghiran, I. Simiti

CONTRIBUȚII LA STUDIUL UNOR ETEROCICLII.

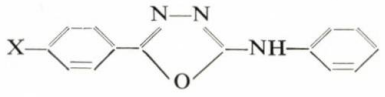
XXXIII. Bazicitatea unor 5-aril-2-amino-1,3,4-oxadiazoli

Din datele existente în literatură [1, 2, 3], precum și din observațiile proprii [4] în cazul amino-heterociclilor cu tautomerie amino-iminică posibilă, reiese că atît în stare solidă, cît și în soluție, forma amino predomină.

În vederea completării studiilor întreprinse în domeniul 2-amino-1,3,4-oxadiazolilor [5, 6, 7] s-a considerat ca necesară în continuare, preocuparea de a determina constantele de bazicitate a compușilor de tipul I și II. Aceasta spre a urmări eventuala influență a substituentului X asupra echilibrului tautomer, cît și transmiterea efectului electronic prin ansamblul 5-fenil-1,3,4-oxidiazolic, implicit aplicabilitatea ecuației Hammett. Substanțele studiate au fost testate și s-a dovedit că ele au o pronunțată activitate mitodepresivă.



I (*a*—*e*)



II (*a*—*e*)

X
a — H
b — CH_3
c — Cl
d — Br
e — NO_2

Metoda de lucru

1. *Determinarea constantelor de bazicitate*

Valorile lui pK_a s-au determinat spectral în U.V., cu ajutorul metodei descrise de M a r o n i [8]. S-a lucrat în trei medii de *p*H (acid puternic, slab bazic și intermediar). *p*H-ul intermediar s-a stabilit cu ajutorul unei soluții tampon și a variat între 1,2—2,2 pentru seria I, iar pentru seria II-a a fost egal cu 1,0. *p*H-urile soluției tampon s-au determinat cu *p*H-metru MV 11. În toate cazurile, forța ionică a rămas constantă.

Substanțele aparținînd seriei I s-au dizolvat în metanol apos 30%, iar cele aparținînd seriei a II-a în același amestec de 40%.

2. *Calcule orbital moleculare*

Parametrii folosiți pentru calculul sistemului π, cu ajutorul metodei O.M.H., au fost [9]: $\alpha_{\dot{N}} = \alpha_C + 0{,}5\beta$; $\alpha_{\ddot{N}} = \alpha_C + 1{,}5\,\beta$

$$\alpha_{\ddot{O}} = \alpha_C + 2\beta;\ \beta_{N=C} = \beta_{CC};\ \beta_{C-O} = 0{,}8\,\beta;\ \beta_{N-C} = 0{,}8\ \beta$$

Pentru funcțiunea nitro [10], s-au folosit următorii parametri:

$$\alpha_{\dot{O}} = \alpha_C + \beta;\ \alpha_{\ddot{N}} = \alpha_C + \beta;\ \beta_{O-N} = 1{,}2\ \beta;\ \beta_{N-C} = \underset{\text{ciclu}}{0{,}7}\ \beta$$

Sarcinile electronice σ și energia sistemului σ s-au calculat prin metoda D e l R e [11, 12]. Sarcina pe un atom *A*, influențată de atomul vecin *B*, s-a calculat cu formula:

$$\delta_A = \delta_{A^\circ} + \Sigma\gamma_{A\,(B)} \cdot \delta_B \text{ și}$$

$$q_A\,(B) = \delta_B - \delta_A/2\varepsilon_{AB}$$

Sarcina totală pe atomul *A*: $Q_A = \sum_B q_{A(B)}$

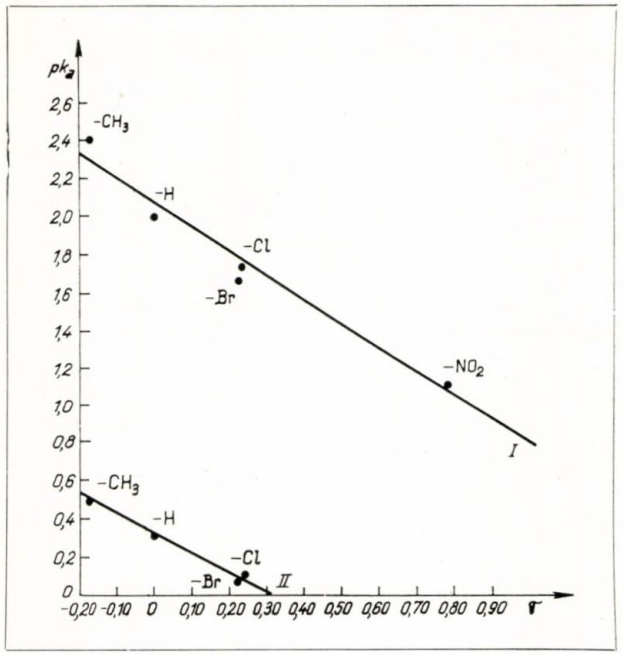
Parametrii necesari au fost:

Legătura (*A* — *B*)	ε_{AB}	$\gamma_{A\,(B)}$	$\gamma_{B\,(A)}$	δ_{A°	δ_{B°
C—N	1,00	0,30	0,40	0,07	0,00
C—C	1,00	0,10	0,10	0,07	0,07
C—N	1,00	0,10	0,10	0,07	0,24
C—O	0,95	0,10	0,10	0,07	0,40
N—H	0,45	0,30	0,40	0,24	0,00

Rezolvarea matricei metodei O.M.H. s-a făcut cu un calculator Felix C 256, iar al sistemului de ecuații liniare (metoda Del Re), cu un calculator I.B.M. 360.

Rezultate și discuții

Din analiza rezultatelor prezentate în tabela 1, se poate observa influența substituentului *X* asupra constantei de bazicitate. Totodată, se observă o concordanță a *p*K*a*-ului cu valoarea determinată de H. N a j e r [1] pentru 5-fenil-2-amino-1,3,4-oxadiazol (pK_a = 1,88) fapt care permite să se conchidă că existența acestor compuși în soluție este ca în stare solidă, sub formă aminică.



Din figura 1 pe baza coeficientului de corelare ($r = 0{,}931$), rezultă aplicabilitatea ecuației Hammett în această serie, iar valoarea absolută mare a constantei de reacție ($\rho = -1{,}306$) reflectă o bună transmisibilitate a efectului electronic exercitat de X— asupra grupului amidinic.

Tabela 1

Seria I (*a*—*e*)

X	pK_a mediu	σ
—CH_3	2,40	—0,17
—H	1,99	0,00
—Br	1,66	0,223
—Cl	1,75	0,231
—NO_2	1,10 (aproxim.)	0,778

Tabela 2

Seria a II-a (*a*—*e*)

X	pK_a mediu
—CH_3	0,49
—H	0,317
—Br	0,073
—Cl	0,092
—NO_2	0,398

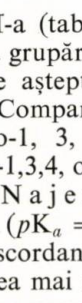
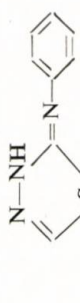
Tabela 3

Forma amino.	E_π/β	Forma imino	E_π/β	$\Delta E_\pi/\beta$	ΔE_π/e.v.	ΔE_π/kcal/mol
II_e	37,8230	II_e	37,6632	0,1602	0,11	2,5

În seria a II-a (tabela 2), se poate observa că, prin substituirea grupării aminice cu fenil, se produce, așa cum era de așteptat, o scădere a constantelor de bazicitate. Comparînd datele obținute de noi pentru 2-anilino-1, 3, 4-oxadiazol ($pK_a = 0{,}70$) și 2-anilino-5-fenil-1,3,4, oxadiazol ($pK_a = 0{,}32$), cu cele obținute de H. N a j e r și colaboratorii [2,3] pentru aceiași compuși ($pK_a = 0{,}63$, respectiv $pK_a = 1{,}00$), se observă o discordanță, în cazul celui de al doilea compus. Valoarea mai mare obținută de H. N a j e r pentru acesta, comparativ cu primul, pare inexplicabilă, dacă se ține seama de caracterul fenilului.

Surprinzător pare faptul că, în cazul cînd $X =$ —NO_2 (II_e), constanta de bazicitate este aproape egală

Tabela 4

Forma amino	Densități electronice $N_{(exociclic)}$	Densități electronice N_3^d	Densități electronice N_4	Forma imino	Densități electronice $N_{(exociclic)}^d$	Densități electronice N_3	Densități electronice N_4
e 	+0,1555[a] —0,3571[b] —0,2016[c]	—0,3607 —0,1209 —0,4816	—0,3268 —0,1243 —0,4511		—0,5695 —0,2175 —0,7870	+0,2219 —0,3032 —0,0813	—0,3162 —0,1356 —0,4518
	+0,1804 —0,3625 —0,1821	—0,3274 —0,1316 —0,4590	—0,2441 —0,1362 —0,3803		—0,4680 —0,1863 —0,6543	+0,2706 —0,2567 +0,0139	—0,2234 —0,1441 —0,3675
	+0,1843[a]	—0,3068[a]	—0,2407[a]		—0,4632[a]	+0,2843[a]	—0,2131[a]
	+0,1855[a]	—0,31124[a]	—0,2324[a]		—0,4617[a]	+0,2880[a]	—0,2133[a]

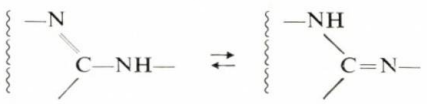
a = densitatea electronică, q_π; *b* = densitatea electronică, q_σ; *c* = densitatea electronică totală, q_T; *d* = atomul la care are loc protonarea; *e* = $pK_a = 2{,}05$ (13).

cu a compusului nesubstituit (II_a). Din această cauză, în seria a II-a, constantele de bazicitate doar a patru compuși (II_{a-d}) se găsesc în dependență liniară față de constantele de substituent σ. Datorită acestui fapt, nu s-a mai calculat constanta de reacție ρ. Totuși, din figura 1 se poate observa că cele două drepte sînt paralele, de unde se poate trage concluzia calitativă că transmisibilitatea efectului electric este asemănătoare în cele două serii. Acest fapt este în concordanță cu observația anterioară privind comportarea acestor compuși în reacția de bromurare [5].

Valoarea mare a pK_a-ului compusului II_e a atras atenția asupra unei eventuale deplasări a constantei de echilibru tautomer în favoarea formei iminice, sub influența grupei $-NO_2$. Pentru a contribui la elucidarea acestei probleme, s-a întreprins un studiu O.M.H. pentru sistemul electronic π și s-a aplicat metoda Del Re pentru scheletul σ. Valorile energiilor π și σ, cît și diferențele de energie ale formelor tautomere sînt date în tabela III, iar densitățile electronice pe atomii de azot, în tabela 4.

Din tabela III, se observă că, diferența dintre energiile π ale celor două forme tautomere $\Delta E_\pi =$ $= 0{,}11$ e.v., respectiv 2,5 kcal/mol, este apropiată de energia agitației termice (aprox. 2 kcal/mol). Deci, s-ar putea presupune, avînd în vedere valoarea mare a pK_a-ului, că, în acest caz o anumită pondere ar putea avea și forma imino. Se menționează însă, că în spectrul I.R. al acestui compus nu apare ν C = N exociclică.

Din tabela 4 se poate observa că, azotul dublu legat diu gruparea amidinică atît la forma amino, cît și imino are densitatea electronică mai mare decît azotul aminic. Iar dintre aceștia, azotul dublu legat exociclic are, în toate cazurile, densitatea de electroni cea mai mare.



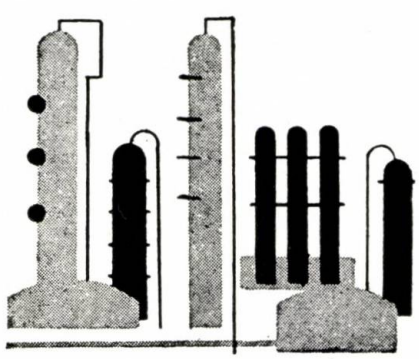
Așa după cum se știe, protonarea are loc întotdeauna la azotul dublu legat și pK_a-urile corespunzătoare formelor iminice fixe sînt mai mari decît a formelor amino fixe [1,2,3].

Densitățile electronice singure nu pot explica procesul de protonare, totuși, paralelismul dintre densitățile electronice și pK_a, observat în seria noastră, ne lasă să presupunem că și compusul II_e se găsește în forma amino în soluție. Aceasta deoarece, dacă ar fi formă imino, unei densități electronice de — 0,4, la azotul exociclic, ar trebui să-i corespundă un pK_a mult mai mare.

Deci, din cele arătate anterior, se poate conchide că, și în soluții în ambele serii, nu numai în stare solidă, predominantă este forma aminică și că există o bună transmisibilitate a efectelor electronice ale substituentului X, prin ansamblul fenil-oxadiazolic.

Bibliografie

1. Giudicelli, J. F., Menin, J., Majer, H., Bull. Soc. Chim. France nr. 11, 1968, p. 4 568.
2. Najer, H., Menin, J., Giudicelli, J. F., C. R. Acad. Sc. Paris **259**, 1964, p. 2 868—71.
3. Najer, H., Menin, J., Giudicelli, J. F., C. R. Acad. Sc. Paris **260**, 1965, p. 4 538—4 541.
4. Simiti, I., Proinov, Lidia, Ionescu, C., Schwartz, I., Iliescu, T., Farmacia nr. **17**, 1969, p. 519.
5. Simiti, I., Ghiran, Doina, Schwartz, I., Archiv der Pharmazie **304**, nr. 3, 1971, p. 230—237.
6. Simiti, I., Ghiran Doina, Farmacia **XIX**, nr. 4, 1971, p. 199.
7. Ghiran Doina, Schwartz, I., Simiti, I., Farmacia, (sub tipar).
8. Maroni, P., Bull. Soc. Chim. France, 1964, p. 519.
9. Streitwieser, A., Mo Theory for Organic Chemist, G. Willey and Sons, New York, 1967.
10. Trotter, I., Canad J. Chem. **37**, 1958, p. 905.
11. Del Re, G., J. Chem. Soc., 1958, p. 4 031.
12. Vincent, E. J., R. Phan-Tan-Lun, Metzger, I., Bull. Soc. Chim. 1966, p. 3 530.
13. Menin, J., Giudicelli, J. F., Najer, H., C. R. Acad. Sc. Paris **259**, 1964, p. 3 563.

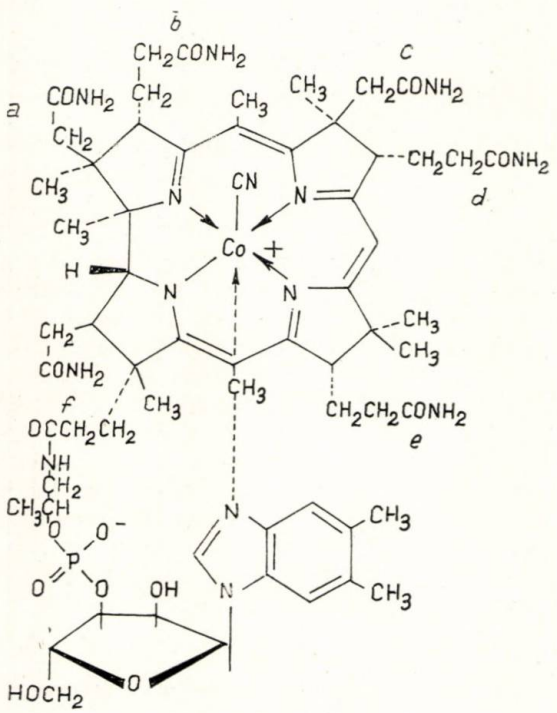


S. Goldstein şi Al. Duca

Asupra separării şi purificării vitaminei B_{12} pe schimbători de ioni

Obţinerea vitaminei B_{12} prin biosinteză dirijată comportă numeroase determinări în fazele de fermentaţie, separare şi purificare, pentru asigurarea condiţiilor optime privind:

a) sinteza cobalaminelor şi transformarea lor în produsul medicamentos, cianocobalamina (vitamina B_{12}), cu structura de mai jos:



Vitamina B_{12} (cianocobalamina).

b) evitarea degradărilor, constînd în formarea de analogi ai vitaminei B_{12}, puţin activi sau chiar inactivi din punct de vedere biologic.

În continuarea unor cercetări privind separarea, purificarea, concentrarea şi dozarea vitaminei B_1, autorii s-au orientat asupra posibilităţilor ce le poate oferi cromatografia pe coloană cu schimbători de ioni. Lucrările cunoscute în acest sens sînt în număr redus şi se referă la separarea şi dozarea vitaminei B_{12} — substanţă pură, din medicamente (fiole, tablete, siropuri), din extracte de ficat şi din amestecuri artificiale cu analogi ai vitaminei B_{12}.

Astfel, M a r s h şi K u z e l [1] au folosit un amestec de răşini de tip Amberlit, IRA-400 şi IR-120; soluţia apoasă de vitamina B_{12}, fiind trecută prin coloană, se colectează fracţia roz, pentru determinarea spectrofotometrică.

V a n M e l l e [2] a sugerat separarea vitaminei B_{12} din extractele de ficat, folosind o răşină carboxilică de tip XE-97, impurităţile fiind îndepărtate prin spălări succesive cu solvenţi. Metoda a fost adaptată de D o b r e c k y şi colaboratorii [3], pentru dozarea vitaminei B12 din tablete şi siropuri.

T o r t o l a n i şi colaboratorii [4, 5] folosesc Dowex — 50 W şi Cellex — CM pentru separarea vitaminei B_{12} de cobamamidă şi metilcobalamină şi Sephadex — SP, pentru separarea de hidroxocobalamină şi cobamamidă.

Z o n i şi colaboratorii [6] folosesc Amberlit IR — 120 şi Lewatit S — 100 pentru separarea vitaminei B_{12} de vitamina B_1 şi acid adenozin-5'-monofosforic.

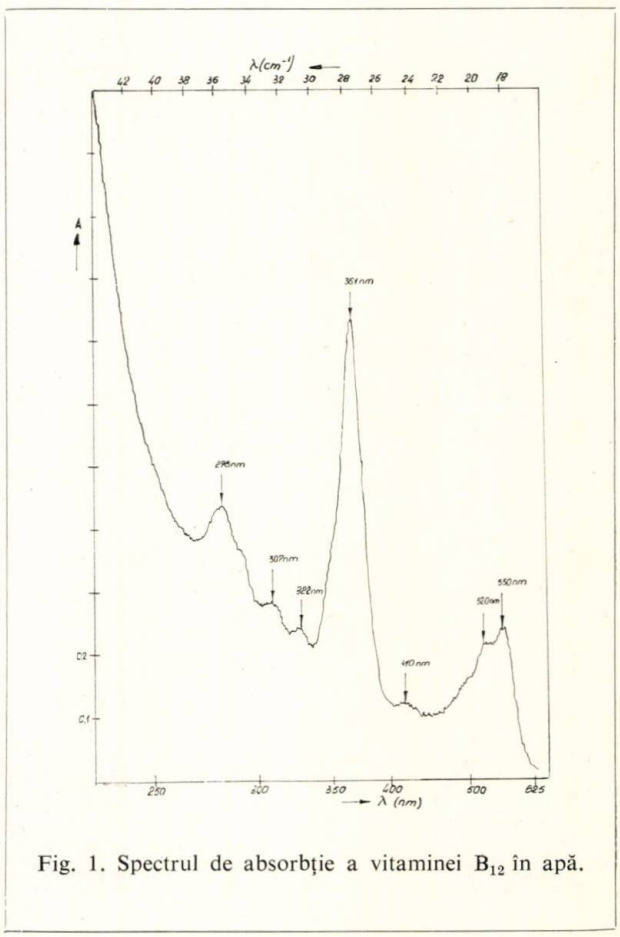


Fig. 1. Spectrul de absorbţie a vitaminei B_{12} în apă.

Scopul lucrării de față constă în a propune o metodă pentru separarea, concentrarea și purificarea vitaminei B_{12}, provenită din mediile de cultură de la biosinteză și din celelalte faze ale fabricației, dozarea făcîndu-se spectrofotometric.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Reactivi

Vitamina B_{12}, folosită pentru punerea la punct a metodei, este un produs farmaceutic al Întreprinderii de antibiotice — Iași, recristalizat dintr-un amestec de acetonă-apă. După cromatografie pe oxid de aluminiu, vitamina B_{12} are curba de absorbție în ultraviolet și vizibil din figura 1 care prezintă banda cianului în infraroșu la 2137 cm^{-1}; nu se semnalează alți componenți la verificarea prin electroforeză în acid acetic 0,5 M conform [7]. Constantele spectofotometrice în soluție apoasă sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

CONSTANTE SPECTROFOTOMETRICE ALE VITAMINEI B_{12} ÎN SOLUȚIE APOASĂ

Maxime (nm)	$A^{1\%}_{1\ cm}$	Valoarea raportului
278	115	$\frac{A^{1\%}_{361}}{A^{1\%}_{278}} = 1,88 - 1,62$
361	207	$\frac{A^{1\%}_{361}}{A^{1\%}_{550}} = 3,45 - 2,85$
550	63	

Rășină Amberlit 50 — XE — 64 (Schuchardt — München) este rășină carboxilică cationică, slab acidă, cu capacitate de schimb de 10,0 mechiv/g și dimensiunea particulelor de 200 mesh (= 0,074 mm). Rășina are proprietăți puternic adsorbante, și alegerea s-a făcut avîndu-se în vedere faptul că vitamina B_{12} este neutră din punct de vedere electric.

Celelalte substanțe folosite sînt reactivi p.a.

2. Stabilirea condițiilor experimentale

Pentru stabilirea condițiilor experimentale s-au avut în vedere o serie de considerente legate de faptul că: vitamina B_{12} se degradează în medii acide sau bazice [8], metoda trebuie să fie selectivă pentru analogii vitaminei B_{12} care absorb în vizibil, asemenea vitaminei B_{12}, la 550 nm și, în plus, trebuie să fie suficient de rapidă pentru ca, în urma rezultatelor, să se poată interveni operativ pe parcursul fabricației industriale.

În acest sens, pentru stabilirea condițiilor optime de separare, s-a lucrat cu cantități diferite de vitamină B_{12}, analogi, rășină și diverse dimensiuni ale coloanei. S-a trasat o curbă de eluție, prezentată în figura 2, pentru un

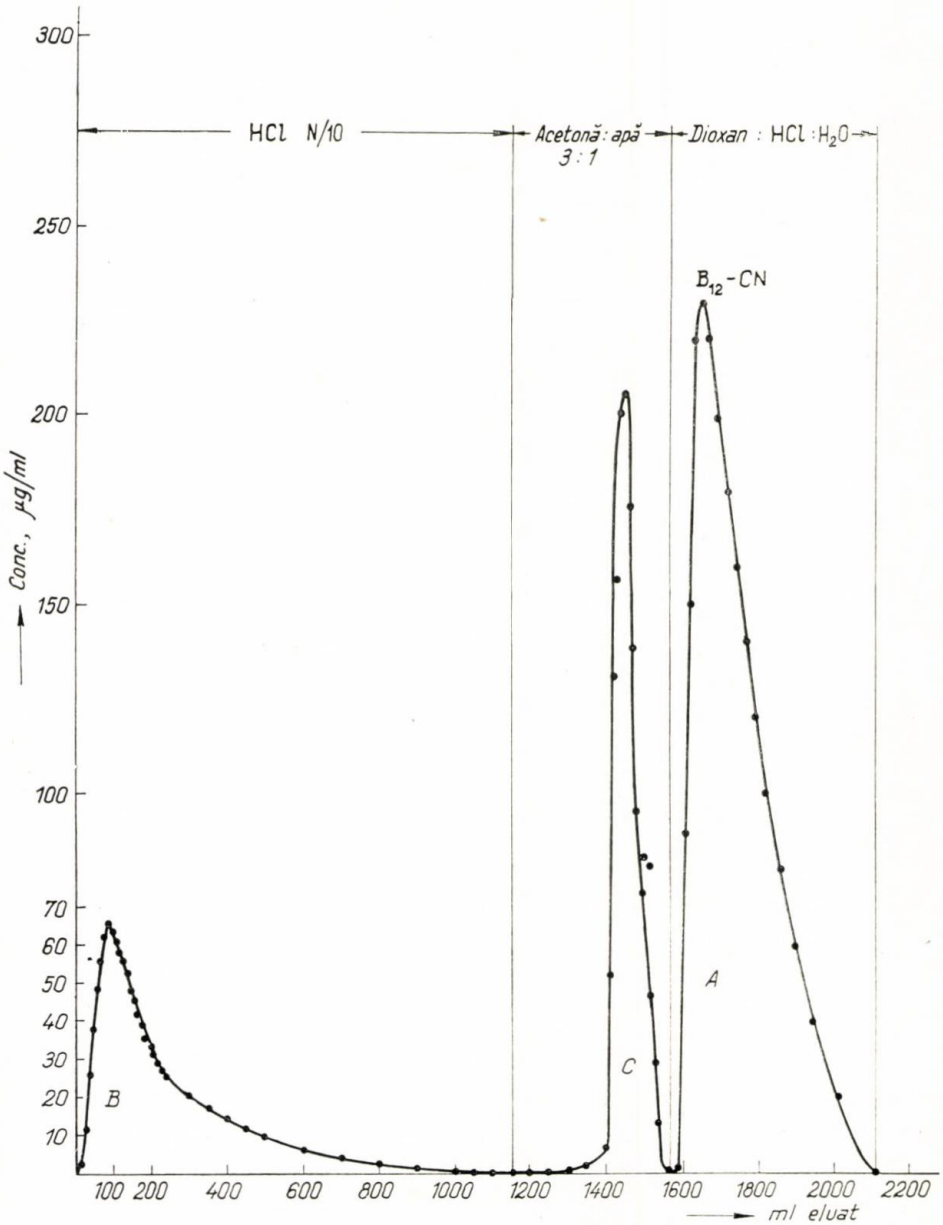


Fig. 2. Curba de eluție a vitaminei B_{12} dintr-un amestec conținînd 50 000 µg/ml vitamină B_{12} *(A)*, 15 000 µg/ml *(B)* și 15000 µg/ml *(C)* însoțitori și analogi de B_{12}.

Tabela 2

METODA GRAFICĂ DE CALCUL DIN CURBA DE ELUȚIE (fig. 2).

Luat din fracțiunea (μg)			Dozare spectrofotometrică, la 550 nm (μg)		Din calcularea suprafețelor (μg)			Diferențe, %		
Vit. B_{12}	analogi									
A	*B*	*C*	*A* + *B* + *C*	*A*	*A*	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
50 000	15 000	15 000	80 000	50000	49 434,0	15 955,4	15 044,0	—1,2	+6,4	+0,03

amestec format din 50 000 μg/ml B_{12} și cîte 15 000 μg/ml analogi ai vitaminei B_{12}, aflați ca însoțitori în fazele procesului de fabricație.

Din curba de eluție, se evidențiază selectivitatea bună în separarea componenților. Datele obținute din curba de eluție au fost integrate folosind formula trapezelor, generalizată pentru integrare numerică [9].

$$\int_a^b f(x)dx \simeq \frac{b-a}{2n}[f(a) + f(b) + 2\{(x_1) + \ldots + f(x_{n-1})\}]$$

Conform acestei relații, curba de eluție a fost aproximată cu o linie poligonală cu vîrfurile pe curbă. Integrarea s-a efectuat folosind un program [10] corespunzător, introdus într-un calculator electronic de tip numeric.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 2 și ele denotă că metoda grafică de calcul este corectă, eroarea fiind de aproximativ 2%.

3. Modul de lucru

a. *Prepararea coloanei cu schimbători de ioni*

Rășina se amestecă cu apă și se lasă pentru umflare, timp de 20—30 de ore, avîndu-se grijă ca lichidul supernatant tulbure și particulele prea fine să fie decantate periodic, adăugările de apă și decantările trebuind să fie continuate pînă cînd apa rămîne limpede. În continuare, rășina se tratează de 2—3 ori cu soluție de hidroxid de sodiu 1 N, se spală cu apă pînă la *p*H 6—7, pentru îndepărtarea urmelor de hidroxid și se toarnă într-o coloană cu diametrul de 1,5—2 cm, pe o înălțime de 14—15 cm. Astfel preparată, coloana trebuie spălată cu o soluție tampon citrat — acid citric, la *p*H 4.

Dimensiunile coloanei au fost determinate experimental. Prin calcul teoretic, pe baza înălțimii echivalente a talerului teoretic și a datelor privind optimizarea procesului de cromatografie pe coloană [11, 12, 13], dimensiunile coloanei sînt mai mici, datorită imposibilității de a avea în vedere alți însoțitori ai vitaminei B_{12}, care participă la procesul de biosinteză și în celelalte faze ale fabricației.

b. *Separarea vitaminei B_{12} din lichidele de fermentație (masă bacteriană)*

Se cîntăresc 25—100 g masă bacteriană, rezultată după procedeul descris în [14], și se separă vitamina B_{12} prin metodele indicate în [14, 15] sau [16].

Concentratul apos de vitamină B_1, la *p*H 4 — 6, se aduce cantitativ în coloana cromatografică, preparată după cum s-a arătat, viteza de trecere fiind 2—3 ml/min. În continuare, prin coloană se trec: o soluție de acid clorhidric 0,1 N, pînă cînd soluția la ieșire este incoloră, o soluție apoasă de acetonă (acetonă: apă = 15: 85 v/v) pînă cînd soluția la ieșire este incoloră și, din nou, o soluție de acid clorhidric 0,1 N, pînă cînd nu se mai simte mirosul de acetonă.

Eluția vitaminei B_{12} se face cu o soluție dioxan — acid clorhidric 1N — apă sau tetrahidrofuran — acid clorhidric 1N — apă (60 : 10 : 30 v/v), cu un debit de 1—2 ml^3/min.

c. *Separarea vitaminei B_{12} din concentratele apoase din fazele de purificare*

Concentratele apoase, rezultate din fazele de purificare ale fabricației vitaminei B_{12}, se supun separării vitaminei B_{12}, după modul de lucru indicat la punctul *b*, *p*H-ul concentratului fiind 4—6.

d. *Dozarea vitaminei B_{12}*

Dozarea vitaminei B_{12} din eluatul cromatografic se face spectrofotometric, la 361 nm sau 550 nm, lichidul de comparație fiind amestecul dioxan — acid clorhidric 1N — apă, tetrahidrofuran — acid clorhidric 1 N — apă sau numai apă distilată.

Conținutul de vitamină B_1 se calculează avînd în vedere că în apă [17], la 361 nm, $A\,\frac{1\%}{1\,cm} = 207$ sau folosind o curbă etalon pentru dozări (fig. 3) cu un fotocolorimetru FEK-M, cu filtru verde ($\lambda \simeq 540$ nm).

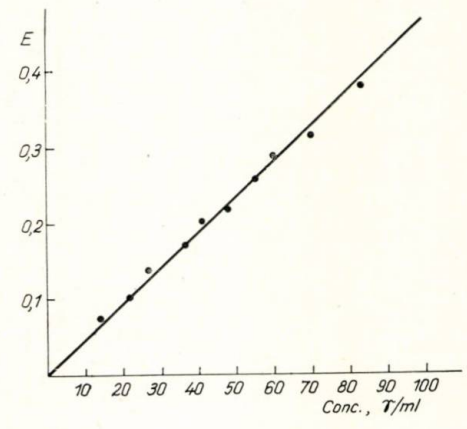


Fig. 3. Curba etalon pentru dozarea vitaminei B_{12} la un fotocolorimetru FEK-M, filtru verde, cuve de 1 cm^3.

Tabela 3

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A VITAMINEI B_{12} DIN MASĂ BACTERIANĂ (M.B.) ȘI CONCENTRATE APOASE (C.A.) DUPĂ CROMATOGRAFIERE PE COLOANĂ CU SCHIMBĂTORI DE IONI

Nr. probei	Vitamina B_{12} cromatografiat, μg			Vitamină B_{12}, determinat			
				fără separare cromatografiată	după separare cromatografiată		
	M.B.	C.A.	B_{12} etalon	μg	μg	%	
1	—	—	100	102,2	102	102,00	$n = 10$
2	—	—	200	201,1	197	98,50	$\bar{X} = 100,39\%$
3	—	—	400	400,7	396	99,00	$s^2 = 21,22$
4	—	—	500	500,4	509	101,80	$s = \pm 4,60$
5	—	—	1000	1001,9	1017	101,70	$s_{\bar{X}} = \pm 1,45$
6	1250	—	750	2318,1	2031	101,55	$\alpha = 0,95$
7	1250	1250	500	3262,2	2940	98,00	$t = 2,26$
8	—	2500	2500	5452,8	5073	101,46	$\varepsilon = \pm 2,26 \cdot 1,45 = \pm 3,28\%$
9	—	5000	5000	10983,1	9915	99,15	$A = (100,39 \pm 3,28)\%$
10	—	7000	43000	51759,5	50370	100,74	

Rezultate și discuții

Datele experimentale obținute la dozarea spectrofotometrică a vitaminei B_{12}, separată din masă bacteriană și din concentrate apoase, sînt redate în tabela 3. Rezultatele au fost verificate prin analiză microbiologică [18], analiză chimică (spectrofotometrică) și prin determinarea cianului din vitamina B_{12} cu electrozi — tip membrană ion selectivă [19] și prelucrate statistic [20].

Concluzii

În lucrarea de față este prezentată o metodă de separare, concentrare și purificare a vitaminei B_{12} prin cromatografie pe coloană cu schimbători de ioni și dozare spectrofotometrică.

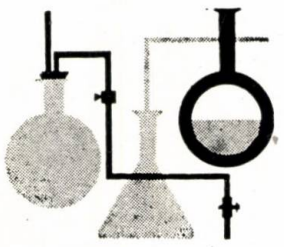
Metoda propusă este simplă, prezintă selectivitate, fapt evidențiat prin alura curbei de eluție și, prin cuplarea spectrofotometrului la un calculator electronic, se pretează la automatizare, pentru conducerea fabricației de vitamină B_{12}.

Spre deosebire de metodele de analiză cunoscute, care dozează vitamina B_{12} împreună cu analogi și substanțe însoțitoare, metoda prezentată dozează numai vitamina B_{12} sub formă de cianocobalamină.

Observație: Analizele microbiologice au fost efectuate în cadrul laboratorului de vitamină B_{12} — serviciul cercetări biologice al Intreprinderii de antibiotice— Iași, de ing. Emiliana Rotaru.

Bibliografie

1. Marsh, M. M. și Kuzel, N. R., Anal. Chem. **23**, 1951, p. 1 773.
2. Van Melle, P. J. J. Amer. Pharm. Ass., Sci. Ed., **45**, 1956, p. 26.
3. Dobrecky, J., Guerello, L. O. și Molinari, A. M., Rev. Soc. Quim. Mex. **14**, nr. 1, 1970, p. 21.
4. Tortolani, G., Bianchini, P. și Mantovani, V. Farmaco, Ed. Pr., **25**, nr. 12, 1970, p. 772.
5. Idem — J. Chrom. **53**, 1970, p. 577.
6. Zoni, G., Lauria, F. și Scandaliato, C., Boll. Chim. Farm. **108**, 1969, p. 390.
7. Holdsworth, E. S., Nature, **171**, 1953, p. 148.
8. Shaw, W. H. C., și Bessel, C. H., Analyst. **85**, 1960, p. 389.
9. Nicolescu, M., Dinculeanu, N. și Marcus, S., Analiză matematică, Ed. didactică și pedagogică, Ed. 4, București, 1971, **1**, p. 502.
10. Dimo, P., Programarea în Fortran, Ed. didactică și pedagogică București, 1971, p. 216.
11. * * * Metode moderne de analiză (Editor C.D.I.Ch.P.), partea a II-a, 1965.
12. Sabău, Carmen, Schimbul ionic — Edit. Acad. R.S.R. 1967, p. 97.
13. * * * Metode de separare în chimia analitică (coordonator G. Baiulescu), C.D.I.Ch.P., **3**, 1972, p. 111.
14. Duca, Al., Goldstein, S., Ionescu, S., Ceacoschi, Gh. și Coman Oltea. Procedeu de obținere a vitaminei B_{12}. Cerere de brevet R.S.R. nr. 74143/1973.
15. Duca, Al., Goldstein, S., Ionescu, S., Coman Oltea și Ceacoschi, Gh., Metodă pentru separarea și purificarea vitaminei B_{12}. Cerere de brevet R.S.R. nr. 72401/1972.
16. Duca, Al., Calu Cleopatra, Bezdadea, Mariana, Ionescu, S., Goldstein, S. și Ursescu Evghenia, Separarea și dozarea vitaminei B_{12} prin cromatografie cu oxid de aluminiu. Cerere de brevet R.S.R. nr. 70750/1972.
17. * * * Pharmaceutical Analysis (Editori: T. Higuchi și E. Brochmann-Hansen), Interscience Publishers, New York London, 1961, p. 671.
18. Ford, J. E., Nature, **171**, 1963, p. 148.
19. Duca, Al., Goldstein, S., și Calu Cleopatra. Dozarea vitaminei B_{12} în prezență de analogi prin intermediul cianului, cu electrozi — tip membrană ion selectivă Mikrochim, Acta (Wien), sub tipar.
20. Doerffel, K., Statistik in der Analytischen Chimie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966, p. 211.



C. A. Cociaşu

Obţinerea acidului acetic prin carbonilarea metanolului

Acidul acetic se utilizează în cantităţi din ce în ce mai mari în industria chimică, la fabricarea unor coloranţi, medicamente (aspirină, fenacetină etc.), parfumuri (acetaţi de bornil, linolil, cianil etc.), mătase artificială acetat, acetat de celuloză, acetat de vinil, piele artificială, pelicule fotografice neinflamabile etc.; în industria alimentară, pentru conservarea unor alimente, condimente, esenţe aromate etc.

Actualmente, acidul acetic se obţine prin mai multe procedee de oxidare în fază lichidă, dintre care, importanţă industrială prezintă:

— Oxidarea *n*-butanului în prezenţă de catalizatori, la temperatura de 250—300°C şi o presiune de 1—4,5 at, în pat fix sau fluid, după procedeul Bayer [1—4].

— Oxidarea *n*-parafinelor cu un interval de fierbere de 30—120°C, după procedeul firmei The Distillers Co. Ltd [5].

— Oxidarea acetaldehidei cu oxigen sau aer.

— Oxidarea etanolului de fermentaţie sau obţinut prin hidratarea etenei.

— Carbonilarea metanolului.

Ideea obţinerii acidului acetic din metanol şi oxid de carbon printr-o reacţie de carbonilare nu este nouă. Pentru prima dată, se menţionează obţinerea acidului acetic în cantităţi mici în timpul reacţiei catalitice dintre oxidul de carbon şi hidrogen, într-un patent al firmei BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) din anul 1913 [6,7]:

$$2CO + 2H_2 = CH_3 - COOH \qquad (1)$$

După F. Fischer, acidul acetic s-ar putea obţine din metanol şi oxid de carbon, după ecuaţia:

$$CH_3OH + CO = CH_3 - COOH \qquad (2)$$
$$\Delta H = -33 \text{ kcal}$$

Această reacţie a atras atenţia cercetătorilor, apărînd numeroase brevete în care se propuneau catalizatori, ca: acidul fosforic şi fosfaţii sau cărbunele activ impregnat cu săruri metalice sau cu săruri de metale grele, cum ar fi clorura de zinc, clorura cuprică, acizii wolframului şi uraniului, oxizi de titan, toriu, zircon, aluminiu, fluorura de bor etc. Aceşti catalizatori sînt activi la temperaturi mai mari de 300°C şi presiuni cuprinse între 600 şi 1000 at sau mai mari [7, 8].

Astfel, într-un procedeu [9] se trece un amestec gazos format din 90—95% oxid de carbon, 0—5% hidrogen şi 5% metanol printr-un reactor conţinînd un catalizator format din cărbune activ impregnat cu 10% bioxid de titan, oxid de aluminiu sau bioxid de siliciu. Reacţia are loc la o temperatură de 350°C şi o presiune de circa 700 at. Efluentul gazos este răcit, iar condensatul format din acid acetic, acetat de metil, metanol nereacţionat, apă etc. se separă, prin distilare fracţionată, în mai multe coloane. Acetatul de metil separat se hidrolizează în acid acetic şi metanol. Ultimul produs se recirculă.

Pentru industrializarea procedeului a fost necesar să se rezolve o serie de probleme tehnice, ca: stabilirea condiţiilor de lucru (temperatura şi presiunea), alegerea sistemelor catalitice cele mai active, alegerea materialelor de construcţie capabile să reziste la coroziune, separarea şi valorificarea subproduselor etc.

Un mare merit în rezolvarea şi transpunerea în industrie a metodei de obţinere a acidului acetic prin carbonilarea metanolului îi revine lui R e p p e şi colaboratorilor săi, care au studiat, din anul 1940, la Badische Anilin und Soda Fabrik, reacţia de formare a acidului acrilic din acetilenă, oxid de carbon şi apă, arătînd că cei mai buni catalizatori pentru aceste procese sînt carbonilii metalelor din grupa a VIII-a a sistemului periodic al lui Mendeleev, ca atare, sau împreună cu combinaţii halogenate [8, 10, 11]. La început, pentru sinteza acidului acetic s-a utilizat, drept catalizator, tetracarbonilul de nichel sau nichel metalic cu halogeni liberi, de exemplu iodul, sau combinaţii sub formă de ioduri. Tetracarbonilul de nichel se formează din nichel sau sărurile sale (de exemplu, halogenuri) şi oxid de carbon, în condiţiile sintezei. În locul metalelor din grupa fierului, s-au experimentat şi alte combinaţii carbonilice ale metalelor şi combinaţiile acestora, iar în locul halogenurilor, s-au experimentat acidul sulfuric şi unii compuşi cu sulf. Toate aceste experienţe nu au depăşit faza de laborator.

Pentru a putea fi exploatat în condiţii economice cît mai eficace, procedeul iniţial a stat în atenţia cercetătorilor, care s-au preocupat de îmbunătăţirea lui continuă, în ceea ce priveşte condiţiile de operare, mărirea randamentelor prin utilizarea unor sisteme catalitice eficace şi scăderea cantităţii de produse secundare.

În funcţie de sistemele catalitice utilizate, condiţiile de reacţie, cît şi de alţi factori, cum ar fi, de exemplu, cantitatea de apă adăugată în reacţia de formare a acidului acetic, mai intervin şi alte reacţii secundare reversibile, ca formarea acetatului de metil, eterului metilic şi acidului formic:

$$CH_3-COCH + CH_3CH \rightleftarrows CH_3-COOCH_3 + H_2O \qquad (3)$$

$$2CH_3OH \rightleftarrows CH_3-O-CH_3 + H_2O \qquad (4)$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows H-COOH \qquad (5)$$

Caracterul reversibil al acestor reacţii este folosit în sinteza industrială, unde produsele secundare sînt separate şi recirculare în sistem. Astfel, eterul metilic este transformat, cu uşurinţă, prin hidroliză în metanol, care se recirculă în sistem:

$$CH_3-O-CH_3 + H_2O + 2CO = 2CH_3-COOH \qquad (6)$$

Din acest motiv, se poate substitui metanolul cu eterul metilic.

Reacțiile 3 și 4 au, în condițiile carbonilării metanolului, un rol secundar.

Oxidul de carbon poate fi convertit cu vapori de apă la CO_2:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (7)$$

Hidrogenul rezultat din această reacție este consumat în cea mai mare parte în reacțiile secundare de formare a metanului și a aldehidei acetice, sau, după o eventuală separare, se poate trimite, de exemplu, la reacțiile de hidrogenare. Alte produse secundare rezultă prin hidrogenarea, carbonilarea, hidrocarbonilarea, aldolizarea și esterificarea aldehidei acetice. Cel mai important produs secundar care rezultă este acidul propionic.

Concentrația metanolului în amestecul de reacție determină randamentul de acid acetic. Pentru obținerea de randamente mari de acid acetic, se menține în timpul reacției cantitatea de metanol la un nivel constant. Acest lucru se realizează prin adăugarea unei cantități de apă, care deplasează prin hidroliză echilibrul acetatului de metil în direcția formării de metanol și acid acetic (ecuația 3).

Procedeul Badische Anilin und Soda Fabrik

În procedeul BASF, reacția de carbonilare a metanolului la acid acetic are loc la o temperatură de 250°C și o presiune de 700 at, în prezența unui sistem catalitic constituit din hidrocarbonil de cobalt și acid iodhidric, care se formează din iodura de cobalt, apă și oxid de carbon, după ecuațiile:

$$2CoJ_2 + 2\ H_2O + 10CO = Co_2(CO)_8 + 4HJ + 2CO_2 \quad (8)$$

$$Co_2(CO)_8 + H_2O + CO = 2HCo(CO)_4 + CO_2 \quad (9)$$

În afara acestor reacții principale, mai au loc și următoarele reacții secundare:

$$CH_3OH + HJ = CH_3J + H_2O \quad (10)$$

$$CH_3J + HCo(CO)_4 = CH_3Co(CO)_4 + HJ \quad (11)$$

$$CH_3Co(CO)_4 \rightarrow CH_3CO{-}Co(CO)_3 \underset{-CO}{\overset{+CO}{\rightleftarrows}} CH_3CO{-}Co(CO) \quad (12)$$

$$CH_3CO{-}Co(CO)_4 + H_2O = CH_3COOH + HCo(CO)_4 \quad (13)$$

La început, din hidrocarbonilul de cobalt și iodura de metil se formează esterul metilic corespunzător (reacția 11) care, prin dislocuirea unui ligand de CO și adiția de CO, dă naștere la combinația aciclică corespunzătoare. Aceasta reacționează cu apa, pentru a forma acidul acetic și hidrocarbonilul de cobalt, care, împreună cu acidul iodhidric, reprezintă forma cea mai activă a catalizatorului. Se observă (reacția 12) că se formează combinația intermediară tricarbonilacilcobalt, care reacționează cu apa și dă hidrocarbonilul de cobalt. Acesta, prin reacția cu oxidul de carbon, dă naștere la hidrotetracarbonilul de cobalt:

$$CH_3CO{-}Co(CO)_3 + H_2O = CH_3{-}COOH + HCo(CO)_3 \quad (14)$$

$$HCo(CO)_3 + CO = HCo(CO)_4 \quad (15)$$

Formarea cantităților mici de aldehidă acetică se explică prin acțiunea hidrogenului, rezultat din reacția 7, asupra tetracarbonil acilcobaltului cu regenerarea catalizatorului:

$$CH_3CO{-}Co(CO)_4 + H_2 = CH_3{-}CHO + HCo(CO)_4 \quad (16)$$

Nu este însă elucidat dacă reacția are loc prin reacțiile de mai sus sau prin intermediul metenului:

$$CH_2 + HCo(CO)_4 = HCo(CO)_3CH_2 + CO \quad (17)$$

Metenul se formează din iodura de metil:

$$CH_3J = CH_2 + HJ \quad (18)$$

Trebuie respectat un anumit raport dintre componenții sistemului catalitic — cobalt și iod. În cazul creșterii concentrației iodului, se va completa cu cobalt, pînă la stabilirea raportului optim.

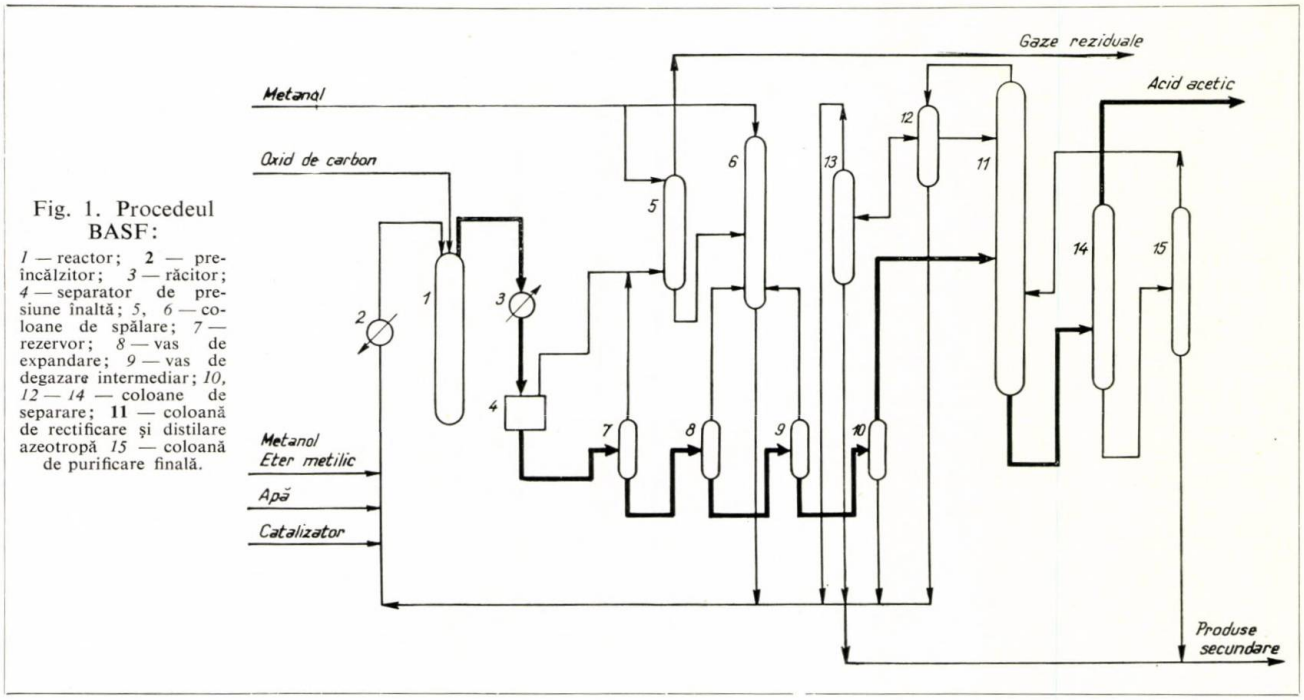


Fig. 1. Procedeul BASF:
1 — reactor; **2** — preîncălzitor; *3* — răcitor; *4* — separator de presiune înaltă; *5*, *6* — coloane de spălare; *7* — rezervor; *8* — vas de expandare; *9* — vas de degazare intermediar; *10*, *12* — *14* — coloane de separare; **11** — coloană de rectificare și distilare azeotropă *15* — coloană de purificare finală.

În instalația industrială BASF de la Ludwigshafen [7, 11—16] în reactorul *1* de înaltă presiune, căptușit cu Hastelloy C (care nu pune în libertate cationi ce pot otrăvi catalizatorul), se introduce continuu sub presiune un flux de metanol, oxid de carbon și catalizator. Metanolul poate fi substituit cu eter metilic sau cu un amestec de metanol și eter metilic. Se lucrează la o temperatură de 250°C și o presiune de 650—680 at.

Între temperatură și presiune, există o relație, ele fiind astfel corelate încît să se obțină un maximum de produs principal. Reacția se desfășoară uniform, reactorul putînd fi menținut la temperatură constantă. În cazul ambalării reacției, nu au loc avarii, deoarece reactorul și conținutul său au o capacitate termică mare și chiar dacă temperatura crește brusc, nu are loc nici o reacție secundară puternică. Căldura de reacție degajată de circa 530 000 kcal/t acid acetic format este preluată de amestecul de alimentare și gaze. Rămîne un mic deficit de căldură, care se compensează prin încălzirea fluxului de alimentare în preîncălzitorul *2*, de la 40 la 80°C. Prin preîncălzire, se reglează simultan temperatura de reacție printr-o mai bună amestecare a reactanților. Din acest motiv, reactorul este prevăzut cu o tubulatură, care este o țeavă planetară cu o mișcare de rotație acționată de fluxul de alimentare.

Acidul acetic brut format, produsele secundare și substanțele nereacționate, se conduc pe la vîrful coloanei, sub presiunea de reacție, în răcitorul *3* și apoi, în separatorul de presiune înaltă *4*, pentru separarea gazului nereacționat de produsele lichide răcite. Cea mai mare parte a gazului separat se unește, cu ajutorul unei pompe de circulație cu gaz proaspăt, după spălarea în coloana *6* și se recirculă la reactorul de sinteză. Restul de gaz și lichid trec în rezervorul *7*. După expandare la 5—10 at, o parte din iodul din catalizator sub formă de combinații volatile (iodură de metil) se separă de acidul brut, în care se află dizolvat, și se trimite la coloana de spălare *5*, unde se spală cu metanol. Metanolul rezultat se unește, fără alt tratament, cu alimentarea. Gazul spălat, liberat de iod, conține 65—75% oxid de carbon, 15—20% bioxid de carbon, metan și vapori de metanol. Puterea sa calorifică este de 3000 kcal/Nm³ și servește drept combustibil sau se poate trimite la o secție de separare a oxidului și bioxidului de carbon.

La prelucrare, se trimit acidul brut, produșii secundari amestecați cu apa cu punct de fierbere mai mare decît acidul acetic (117°C) și acidul acetic separat. Catalizatorul, eterul metilic, acetatul de metil, apa, acidul formic și produsele cu punct de fierbere mai scăzut decît acidul acetic sau care formează azeotropi cu apa, din coloana de spălare *6*, se recirculă continuu în reactorul de sinteză *1*, după amestecarea cu metanolul evacuat din coloana de spălare a gazului *5*. Acidul acetic brut și produșii secundari se conduc în vasul de expandare *8*, la presiunea de 1 at, în vasul de degazare intermediară *9* și apoi, în separatorul *10*. În vasul *9*, are loc separarea catalizatorului sub formă de iodură de cobalt, prin distilarea acidului acetic și de restul componentelor volatile din acidul brut, care se evacuează în coloana de spălare *6*. Acidul brut trece în coloana de reactificare și distilare azeotropă *11*. Iodura de cobalt care rămîne în soluția apoasă de acid acetic ca reziduu, după evacuarea din coloană, se unește cu amestecul de alimentare. Condensatul din coloana *11*, care conține, alături de puțin acid acetic apos, acid formic și produse secundare volatile, se evacuează pe la capul coloanei și trec în vasul *12*, unde se separă. Principalii componenți din stratul superior organic (acetații de metil, etil, *n*-butil și *2*-etilbutanol) se trimit în coloana *13*. Stratul inferior apos, care conține acid acetic, se separă prin distilare în coloana *13*. Pe la baza coloanei *11*, se separă acidul acetic deshidratat, cu circa 2% acid formic și produse secundare cu punct de fierbere ridicat, care se trimite la coloana de purificare *14*, unde, prin distilare la presiune redusă, se obține acidul acetic glacial. Reziduul format dintr-un amestec de acizi carboxilici superiori, aldehide și acetați ai alcoolilor superiori, se ard, după separarea în coloana *15*.

Pentru o mai bună exploatare a instalației, volumul fazei organice din coloana *12* rămîne constant. Pe această cale, se îmbogățește în produși utili, printr-o separare economică a apei. Soluția de catalizator și faza apoasă din coloana *13*, formată după amestecarea cu metanolul de la spălarea din coloanele *5* și *6* și eterul metilic, se recirculă la reactorul de sinteză *1*.

Acidul acetic glacial obținut în coloana *14* este tehnic pur, avînd o concentrație de 99,8%. Randamentul raportat la metanol este de 90% și de 70%, raportat la oxidul de carbon. Restul de metanol se transformă în 3,5% metan, 5,4% produse secundare lichide (cantități aproape egale de acid propionic și compuși cu punct de fierbere mai ridicat decît al acidului propionic) și 2% gaze reziduale. Din oxidul de carbon introdus, 19% se transformă în bioxid de carbon.

Procedeul Monsanto

Procedeul firmei Monsanto [18—24], spre deosebire de procedeul BASF, folosește un sistem catalitic format dintr-un complex solubil de rodiu inițiat de o iodură. Acest sistem catalitic este activ la temperatura de 200—270°C și la presiunea de 7—28 at. Avantajul noului sistem catalitic în reacția de carbonilare a metanolului la acid acetic constă în marea selectivitate și reducerea aproape completă a produselor secundare. Ca și în procedeul BASF, produsele secundare, care apar în reacție (acetatul de metil, iodura de metil), se convertesc în acid acetic, ele apărînd în produsul final doar în cantitate de maximum 0,1%.

Catalizatorul de rodiu, împreună cu inițiatorul pe bază de iod, se dizolvă într-un solvent adecvat, de exemplu, o hidrocarbură cu greutate moleculară mică sau într-un alcool, ester, eter și acizi carboxilici inferiori, formînd o fază lichidă omogenă. Alegerea solventului depinde de solubilitatea și compatibilitatea reactanților, produselor rezultate și catalizatorului. Viteza de reacție este mai rapidă în mediu cu polaritate mare, ceea ce presupune că speciile catalitice pot fi ionice. Studiile cinetice ale reacțiilor în fază omogenă lichidă [21] au arătat că reacția este de ordinul zero, în raport cu cei doi reactanți — metanolul și oxidul de carbon. S-a găsit că viteza de reacție este independentă de concentrația metanolului și de presiune, dar este direct proporțională cu concen-

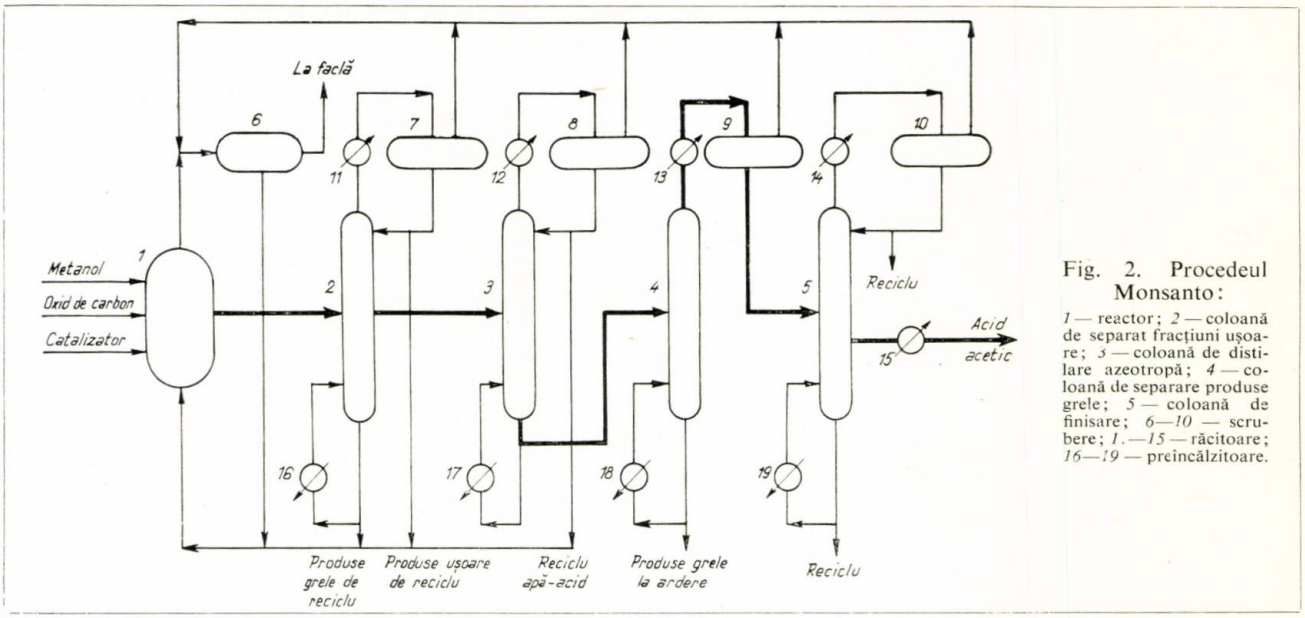


Fig. 2. Procedeul Monsanto:
1 — reactor; *2* — coloană de separat fracțiuni ușoare; *3* — coloană de distilare azeotropă; *4* — coloană de separare produse grele; *5* — coloană de finisare; *6—10* — scrubere; *11—15* — răcitoare; *16—19* — preîncălzitoare.

trația rodiului și a iodului [20, 21]. Adaosul de hidrogen nu afectează viteza de reacție.

Pentru stabilirea mecanismului de reacție din punct de vedere cinetic, catalizatorul se consideră compus dintr-un complex de rodiu și un inițiator format dintr-o iodură:

$$CH_3OH + HJ \rightleftarrows CH_3J + H_2O \qquad (19)$$

$$CH_3J + R_{(complex)} \xrightarrow{incet} \left[\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ R_{(complex)} \\ | \\ J \end{array}\right] \qquad (20)$$

$$\left[\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ R_{(complex)} \\ | \\ J \end{array}\right] + CO \rightarrow \left[\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ R_{(complex)}\ CO \\ | \\ J \end{array}\right] \qquad (21)$$

$$\left[\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ R_{(complex)}\ CO \\ | \\ J \end{array}\right] \rightarrow \left[\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ R_{(complex)} \\ | \\ J \end{array}\right] \qquad (22)$$

$$\left[\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ R_{(complex)} \\ | \\ J \end{array}\right] \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}COOH + R_{(complex)} + HJ \qquad (23)$$

în care:

$$R_{(complex)} = RhCl(CO)(PPh_3)_2.$$

Reacția 19 de obținere a iodurii de metil este rapidă. Are loc, apoi, reacția dintre iodura de metil și complexul de rodiu, cu formarea complexului alchil rodiu. Introducerea rapidă a oxidului de carbon în complexul de alchil rodiu duce la obținerea complexului acil rodiu. În final, are loc reacția cu apa, ducînd la regenerarea complexului inițial de rodiu și formarea acidului acetic. Reacția se produce sau prin hidroliza directă a complexului acil rodiu cu apa, sau eliminarea prin reducere a iodurii de acetil din complex, însoțită de hidroliza imediată a acestuia la acid acetic, cu regenerarea complexului inițial de rodiu.

Schema procedeului Monsanto este prezentată în figura 2. În reactorul *1*, se introduc continuu materiile prime. Acidul acetic format este purificat, prin distilare, într-un sistem de coloane. Gazele nereacționate, după separare în scruberul *6*, se trimit la ardere, iar cantitățile mici de produse secundare se combină cu reziduurile ușoare de la capătul coloanei de separare *2* și trec la un scruber, de unde se recirculă la reactorul de sinteză *1*. Acidul acetic apos trece în coloana de distilare azeotropă *3*, pentru îndepărtarea urmelor de apă. Amestecul de apă—acid acetic, care părăsește vîrful coloanei este reciclat la reactorul de sinteză, pentru eliminarea unei distilări azeotrope costisitoare. Acidul acetic anhidru este alimentat în coloana de separare *4* și se separă pe la vîrful coloanei. În blaz, rămîn cantități mici de acid acetic și propionic. Acidul acetic se trimite în coloana de finisare, *5*, unde se obține, printr-o priză laterală, acid acetic foarte pur. Produsele de vîrf și blaz de la coloana de finisare se recirculă în proces.

În procedeul Monsanto rezultă cantități mici de produse secundare, astfel că randamentul de acid acetic raportat la metanol atinge 99%, iar la oxid de carbon, 90%. Acidul acetic rezultat are o puritate de 99,9%, corespunzînd normelor impuse de farmacopeea americană și a celor de reactiv.

Instalația este automatizată și prevăzută cu puncte de control.

Aspecte economice

Acidul acetic se situează printre primele 20 de produse principale ale industriei chimice.

În prezent, acidul acetic se obține, pe plan mondial, în proporție de circa 51,5% prin oxidarea *n*-butanului sau *n*-parafinelor; 42,5%, prin oxidarea acetaldehidei; 4,6%, prin carbonilarea metanolului și 1,4%, prin oxidarea etanolului din etenă sau fermentație [25].

După unii autori [25], obținerea acidului acetic prin oxidarea *n*-butanului sau *n*-parafinelor reprezintă procedeul cel mai rentabil, iar carbonilarea metanolului apare ca nerentabilă. Deși procedeele conven-

ționale care oxidează etena la acetaldehidă și apoi la acid acetic au investiții specifice relativ reduse, costurile de operare sînt ridicate [21]. În cazul oxidării *n*-butanului sau *n*-parafinelor la acid acetic, din cauză că 50% din materia primă se transformă în subproduse (acid formic, acizi superiori, aldehide, cetone, alcooli, esteri, eteri), care au utilizări și piețe de desfacere limitate, ridică o serie de probleme.

În procedeul BASF, pentru obținerea unei tone de acid acetic, se consumă 0,610 t metanol pur sau cantități echivalente de matanol brut și eter metilic (circa 70% eter metilic) și 610 Nm^3 oxid de carbon. Se obțin circa 40 kg de produse secundare lichide, din care circa 20 kg de acid propionic. Restul este format dintr-un amestec de acetat de etil, acetat de butil și 2-etilbutanol.

În procedeul Monsanto, datorită condițiilor de lucru mai moderate, cît și activității catalizatorului, se diminuează cantitatea de produse secundare formate, ceea ce are ca urmare creșterea randamentului de acid acetic.

În tabela 1, se prezintă, comparativ, cele două procedee, iar în tabela 2, calitatea acidului acetic obținut.

Tabela 1

ACID ACETIC DIN METANOL

	Procedeul BASF	Procedeul Monsanto
Temperatura, °C	230—250	200—270
Presiunea, atm.	650—700	7—28
Catalizator	$[Co(CO)_4]_2$ $(3,5 \cdot 10^{-2}$ M)	$RhCJ(CO)(PPh_3)_2$ $(4,5 \cdot 10^{-3}$M)
Cocatalizator	CH_3J	CH_3J
Randament % (raportat la CH_3OH)	90	>95

Tabela 2

PROPRIETĂȚILE ACIDULUI ACETIC OBȚINUT PRIN PROCEDEELE BASF ȘI MONSANTO

	BASF	Monsanto
Conținut, % gr., minim	99,8	99,9
Punct de congelare, °C		16,5
Culoare (APHA)		<1
Apă, % gr.	0,03	0,03
Acid formic, % gr.	<0,03	<0,03
Acetaldehidă, % gr.		0,004
Fier, p.p.m.		<1
Timp de permanganat, h	1	>2
Cloruri, p.p.m.		<1
Acid propionic, p.p.m.		<40
Greutate specifică 20/20°C		1,051
		0,4
Substanțe nevolatile, p.p.m.		<10

În ambele metode, catalizatorul se recuperează aproape cantitativ, iar cantitățile foarte mici de ioni străini nu influențează activitatea acestuia.

Dezavantajul procesului BASF îl prezintă faptul că lucrează la presiuni mari, ceea ce necesită compresoare și utilaje speciale. Ambele procedee au rezolvat problema automatizării și materialelor de construcție, în special pentru reactoare, care, după cum a dovedit-o practica industrială, au rezistat foarte bine la condițiile de lucru și procesele de coroziune.

Obținerea acidului acetic prin carbonilarea metanolului apare rentabilă în țările care dispun de gaze naturale, care, prin reformare, pot fi convertite în gaz de sinteză sau au oxid de carbon ieftin [26]. De asemenea, se pot reduce costurile de fabricație ale acidului acetic, prin carbonilarea metanolului și cuplarea celor două fabricații (acid acetic și metanol) pe aceeași platformă. Metanolul se poate obține la prețuri acceptabile prin procedeul la temperatură și presiune joasă [27].

Procedeul BASF se aplică în R. F. Germania la Ludwigshafen, unde există capacități de 40 000 t/an. De asemenea, firma Borden a construit, sub licența BASF, în S.U.A. la Geismar (Louisiana), patru instalații a 15 000 t/an acid acetic [16].

Firma Monsanto a construit la Texas City o instalație de 150 000 t/an acid acetic. Metanolul este produs într-o instalație de 300 000 t/an, după procedeul Imperial Chemicals Industries, la presiune joasă, cu investiții mici de capital, iar oxidul de carbon se obține prin separarea gazului de sinteză. Întregul proces de obținere a acidului acetic este automatizat și controlat cu ajutorul unui computer.

Construirea de mari unități de obținere a acidului acetic prin carbonilarea metanolului, interesul manifestat în unele țări prin cercetările ce se fac, cît și îmbunătățirile ce se aduc procedeului arată că procedeul va cîștiga teren în anii următori, mai ales că se prevede o mărire apreciabilă a consumului de acid acetic, datorită producției crescînde de acetat de vinil și acetat de celuloză. Astfel, după unele previziuni, se estimează, pentru acidul acetic o producție mondială de 1 555 000 t în anul 1975 și de 2 260 000 t în anul 1980.

Bibliografie

1. Brokhaus, R., Chemie Ingenieur Technik **38**, nr. 10, 1966, p. 1 039.
2. Morrison, J., Oil and Gas International, **7**, nr. 11, 1967, p. 93.
3. Krönig, W., Seventh World Petroleum Congress, Petrochemistry London, Ed. Esevier Publishing Co. Ltd, **5**, 1967, p. 123.
4. * * * Chemical Processes in Europe, noiemb. 1967, p. 95.
5. * * * Chemical Processes in Europe, mart. 1966, p. 90.
6. * * * Patent german 293787, Badische Anilin und Soda Fabrik, 1913, C.Z. II., 1916, p. 530.
7. Von Kutepow, N., Himmele, W. și Hohenschutz, H., Chemie Ingenieur Technik **37**, nr. 4, 1965, p. 383.
8. Reppe, W., Kröper, H., von Kutepow, N. și Pistor, H. J., Justus Liebigs Annalen der Chemie **582**, nr. 1/2, 1953, p. 72.
9. Faith, W. L., Keyes, D. B. și Clark, R. L., Industrial Chemicals, Ed. Chapman and Hall Ltd., London, 1957, p. 17.
10. Bărbulescu, Elena, Bărbulescu, N. și Greff, C., Reacții ale compușilor organici. Ed. tehnică, 1972, p. 411.
11. Adkins, H. și Rosenthal, R. W. The Journal of American Chemical Society **72**, 1950, p. 4 550.
12. Förster, G. și Krönig, W., Ullman — Ergänzungsband, Ed. Urban und Schwarzenberg, München — Berlin — Wien, 1970, p. 124.
13. * * * Hydrocarbon Processing **48**, nr. 11, noiemb. 1969, p. 138.
14. Hohenschutz, H., von Kutepow, N. și Himmele, W. Hydrocarbon Processing **45**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 141.
15. * * * Hydrocarbon Processing **44**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 160.
16. * * * Chimie et Actualités, nr. 1403, 13 febr. 1970, p. 29.
17. * * * Brevet R.F.G. 1115234 BASF, 1960.
18. * * * Brevet Olanda 6204050, Monsanto, 1967.
19. Pregaglia, G. La Rivista dei Combustibili **24**, nr. 10, 1970, p. 439, Przemysl Chemiczny **49**, nr. 7, iul. 1970, p. 393.
20. Roth, J. F., Craddock, J. H., Hershman, A. și Paulik, F. E., Chemical Technology nr. 10, oct. 1971, p. 600.
21. * * * Chemical Engineering **78**, nr. 27, 29 noiemb. 1971, p. 64.
22. Grove, H. D., Hydrocarbon Processing, **51**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 76.
23. Robinson, K. K., Herschman, A., Craddock, J. H. și Roth, J. F., Symposium on Chemistry of Hydroformylation and Related Reactions, 31 mai — 2 iun. 1972, Veszprein, Ungaria.
24. Prengle, H. W. și Borona, N. Hydrocarbon Processing **49**, nr. 3, mart. 1970, p. 106.
25. Elwood, P., Chemical Engineering **76**, nr. 26, 1969, p. 48.
26. * * * Chemical Week, **100**, nr. 3, 21 ian. 1967, p. 58.
27. Cociașu, C. A. și Dumitrescu, A. Revista de Chimie, **23**, nr. 6, 1972, p. 339.

C. Calistru, I. Siminiceanu, C. Hagiu şi C. Petrilă

Elaborarea bilanţurilor în procesul obţinerii gazului brut pentru sinteza amoniacului

I. Transformarea metanului cu vapori de apă

În instalaţiile contemporane pentru fabricarea amoniacului se folosesc, în primul rînd, gazele naturale sau de sondă. Pentru întocmirea ecuaţiilor algebrice de bilanţ, este necesar să se împartă aceste gaze, după conţinutul lor în metan, în grupele: gaze formate, practic, numai din metan şi gaze formate din metan şi alte hidrocarburi. Transformarea metanului, ca şi a celorlalte hidrocarburi, în hidrogen, se realizează industrial prin intermediul vaporilor de apă, a oxigenului, a bioxidului de carbon sau al amestecului lor. Metodele contemporane de transformare a metanului pentru obţinerea gazului necesar sintezei amoniacului se grupează în metode necatalitice şi metode catalitice care, la rîndul lor, se pot împărţi în două: conversia cu vapori de apă în două trepte şi conversia autotermă. În lucrare, se ia în consideraţie, în primul rînd transformarea catalitică a gazului natural sau de sondă cu vapori de apă în două trepte şi, în al doilea rînd, celelalte metode. Prima etapă importantă, în întocmirea bilanţurilor în orice proces chimic, este elaborarea ecuaţiilor algebrice de bilanţ ale componentelor, valorile pentru oricare moment din desfăşurarea acestuia [1]. Pentru întocmirea acestor ecuaţii şi stabilirea compoziţiei în orice moment, implicit la cel de echilibru, se pot folosi diverse metode. În lucrările existente în literatură, consacrate procesului de transformare a metanului în hidrogen, se menţionează astfel de metode, însă numai în cadrul stabilirii compoziţiei la echilibru, fără a se insista asupra elaborării ecuaţiilor algebrice de bilanţ pentru orice moment din desfăşurarea procesului [2, 3, 4]. În prezenta lucrare, analizîndu-se diferitele metode folosite în literatură pentru determinarea compoziţiei la echilibrul procesului transformării metanului, în scopul obţinerii gazului brut pentru sinteza amoniacului, se tratează o anumită metodă, şi anume, „metoda definirii gradelor de transformare". Se consideră că aceasta este cea mai generală metodă de elaborare a ecuaţiilor algebrice de bilanţ în orice proces chimic.

Pe baza acestei metode, se elaborează ecuaţiile de bilanţ pentru procesele menţionate, valorile în orice moment, inclusiv în cel de echilibru, se alcătuiesc şi se compară bilanţurile teoretice cu cele reale obţinute în instalaţiile experimentale.

Prima parte a lucrării, prezentată în acest articol, este consacrată procesului care formează prima treaptă a transformării catalitice a metanului cu vapori de apă. În această parte, se elaborează, pe baza metodei definirii gradelor de transformare, ecuaţiile algebrice ale componentelor, bilanţul termic şi ecuaţiile echilibrului termodinamic. Pe baza acestor ecuaţii, se concretizează modelul matematic corespunzător desfăşurării procesului la echilibru şi se face analiza acestuia cu ajutorul calculatorului. În final, pentru condiţii experimentale date, se întocmesc bilanţurile teoretice şi reale.

Elaborarea ecuaţiilor algebrice de bilanţ

Masa de reacţie specifică procesului oxidării catalitice a metanului cu vapori de apă poate fi descrisă stoichiometric, ca în orice proces de contact, numai prin intermediul reacţiilor chimice. Procesul, care constituie prima treaptă a oxidării metanului cu vapori de apă, se poate reprezenta prin ceea ce se numeşte ecuaţia caracteristică [5]:

$$[CH_4 + H_2O + A'']_g + [K]_s \rightarrow [H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O + A'']_g + [K]_s \quad (1)$$

Luînd în consideraţie realizarea procesului în forma indicată de această ecuaţie caracteristică şi neglijînd reacţiile de formare a negrului de fum, se admite că masa de reacţie poate fi descrisă stoichiometric prin două reacţii independente care se scriu sub forma:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + {}_3H_2 \quad (2)$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (3)$$

Pe baza acestor ecuaţii, se definesc două dintre cele patru grade de transformare posibile. O serie de calcule preliminare au arătat că alegînd gradul de transformare al metanului (η_{CH_4}) şi cel al oxidului de carbon (η_{CO}), se ajunge la cele mai simple ecuaţii algebrice de bilanţ.

Relaţiile de definiţie ale acestor două grade de transformare sînt:

$$\eta_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}^{(01)} - n_{CH_4}^{(1)}}{n_{CH_4}^{(01)}} = \frac{n_{H_2O}^{(01)} - n_{H_2O}^{(1)}}{n_{CH_4}^{(01)}} - \frac{n_{CO}^{(1)} - n_{CO}^{(01)}}{n_{CH_4}^{(01)}} = \frac{n_{H_2}^{(1)} - n_{H_2}^{(01)}}{3\, n_{CH_4}^{(01)}} \quad (4)$$

$$\eta_{CO} = \frac{n_{CO}^{(02)} - n_{CO}^{(2)}}{n_{CO}^{(02)}} = \frac{n_{H_2O}^{(02)} - n_{H_2O}^{(2)}}{n_{CO}^{(02)}} = \frac{n_{CO_2}^{(2)} - n_{CO_2}^{(02)}}{n_{CO}^{(02)}} = \frac{n_{H_2}^{(2)} - n_{H_2}^{(02)}}{n_{CO}^{(02)}} \quad (5)$$

Deoarece reacțiile (2) și (3) au fost scrise conform desfășurării procesului real în orice moment, se deduc și relațiile:

$$\begin{aligned} n_{CO} &= n_{CO}^{(01)} & n_{CO} &= n_{CO}^{(2)} \\ n_{H_2O} &= n_{H_2O}^{(01)} + n_{H_2O}^{(02)} & n_{CO}^{(1)} &= n_{CO}^{(02)} \\ n_{H_2} &= n_{H_2}^{(01)} + n_{H_2}^{(02)} & n_{H_2O} &= n_{H_2O}^{(1)} + n_{H_2O}^{(2)} \\ n_{CH_4} &= n_{CH_4}^{(01)} & n_{H_2} &= n_{H_2}^{(1)} + n_{H_2}^{(2)} \\ n_{CO_2} &= n_{CO_2}^{(02)} & n_{CH_4} &= n_{CH_4}^{(1)} \\ & & n_{CO_2} &= n_{CO_2}^{(2)} \end{aligned} \qquad (6)$$

Prin intermediul relațiilor (4), (5) și (6) se obțin ecuațiile algebrice generale de bilanț ale componentelor indicate în tabela 1.

În procesul concret luat în considerare, indicat prin ecuația caracteristică (1), trebuie să se scrie:

$$n_{CO}^{\circ} = 0, \qquad n_{CO_2}^{\circ} = 0 \qquad n_{H_2O}^{\circ} = 0$$

Introducînd și notațiile:

$$\tau_{CH_4} = \alpha, \qquad \tau_{CH_4}\,\tau_{CO} = \beta,$$

ecuațiile algebrice de bilanț ale componentelor capătă forma indicată în tabela 2.

Procesul reprezentat prin ecuația caracteristică (1), fiind endoterm, ecuația bilanțului termic al fazei gazoase, se scrie sub forma:

$$(\Delta H)_0 + (\Delta H)_{ext} = (\Delta_R H) + (\Delta H) + (\Delta H)_p \qquad (7)$$

sau:

$$(\Delta H)^{\star} = (\Delta RH) + (\Delta H) - (\Delta H)_0$$

Tabela 1

ECUAȚIILE ALGEBRICE DE BILANȚ DE MASĂ ÎN FORMA GENERALĂ.

Nr. crt.	Forma *a*	Forma *b*
1	$n_{CH_4} = n_{CH_4}^0 - n_{CH_4}^0\,\tau_{CH_4}$	$n_{CH_4} = n_{CH_4}^0\,(1 - \tau_{CH_4})$
2	$n_{H_2O} = n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0\,\tau_{CH_4} - n_{CH_4}^0\,\tau_{CH_4}\,\tau_{CO} - n_{CO}^0\,\tau_{CO}$	$n_{H_2O} = n_{CH_4}^0\,(\dot{x}_{H_2O}^0 - \tau_{CH_4} - \tau_{CH_4}\,\tau_{CO} - \dot{x}_{CO}^0\,\tau_{CO})$
3	$n_{CO} = n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0\,\tau_{CH_4} - n_{CH_4}^{\circ}\,\tau_{CH_4}\,\tau_{CO} - n_{CO}^0\,\tau_{CO}$	$n_{CO} = n_{CH_4}^0\,(\dot{x}_{CO}^0 + \tau_{CH_4} - \tau_{CH_4}\,\tau_{CO} - \dot{x}_{CO}^0\,\tau_{CO})$
4	$n_{CO_2} = n_{CO_2}^0 + n_{CH_4}^0\,\tau_{CH_4}\,\tau_{CO} + n_{CO}^0\,\tau_{CO}$	$n_{CO_2} = n_{CH_4}^0\,(\dot{x}_{CO_2}^0 + \tau_{CH_4}\,\tau_{CO} + \dot{x}_{CO}^0\,\tau_{CO})$
5	$n_{H_2} = n_{H_2}^0 + 3n_{CH_4}^0\,\tau_{CH_4} + n_{CH_4}^0\,\tau_{CH_4}\,\tau_{CO} + n_{CO}^{\circ}\,\tau_{CO}$	$n_{H_2} = n_{CH_4}^0\,(\dot{x}_{H_2}^0 + 3\tau_{CH_4} + \tau_{CH_4}\,\tau_{CO} + \dot{x}_{CO}^0\,\tau_{CO})$
6	$n_{A''} = n_{A''}^0$	$n_{A''} = n_{CH_4}^0\,\dot{x}_{A''}^0$
7	$n_T = n_T^0\,(1 + 2x_{CH_4}^0\,\tau_{CH_4})$	$n_T = n_{CH_4}^0\,(1 + \dot{x}_{H_2O}^0 + \dot{x}_{CO}^0 + \dot{x}_{CO_2}^0 + \dot{x}_{H_2}^0 + \dot{x}_{A''}^0 + 2\tau_{CH_4})$

Tabela 2

ECUAȚIILE ALGEBRICE DE BILANȚ DE MASĂ ÎN FORMA CONCRETĂ

Nr. crt.	Forma *a*	Forma *b*
1	$n_{CH_4} = n_{CH_4}^0 - n_{CH_4}^0\,\alpha$	$n_{CH_4} = n_{CH_4}^0\,(1 - \alpha)$
2	$n_{H_2O} = n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0\,\alpha - n_{CH_4}^0\,\beta$	$n_{H_2O} = n_{CH_4}^0\,(\dot{x}_{H_2O}^0 - \alpha - \beta)$
3	$n_{CO} = n_{CH_4}^0\,\alpha - n_{CH_4}^0\,\beta$	$n_{CO} = n_{CH_4}^0\,(\alpha - \beta)$
4	$n_{CO_2} = n_{CH_4}^0\,\beta$	$n_{CO_2} = n_{CH_4}^0\,\beta$
5	$n_{H_2} = 3n_{CH_4}^0\,\alpha + n_{CH_4}^0\,\beta$	$n_{H_2} = n_{CH_4}^0\,(3\alpha + \beta)$
6	$n_{A''} = n_{A''}^0$	$n_{A''} = n_{CH_4}^0\,\dot{x}_{A''}^0$
7	$n_T = n_T^0\,(1 + 2x_{CH_4}^0\,\alpha)$	$n_T = n_{CH_4}^0\,(1 + \dot{x}_{H_2O}^0 + \dot{x}_{A''}^0 + 2\alpha)$

Pentru cercetarea variației mărimii $(\Delta H)^*$ cu presiunea, temperatura și compoziția la nivelul oricărui proces industrial de acest fel, se aduce ecuația (7) la forma specifică, ceea ce nu se găsește în literatura existentă. Pentru concretizarea ecuației bilanțului termic, se ține seama numai de influența temperaturii asupra mărimilor termice, deoarece datele existente dovedesc că influența presiunii poate fi neglijată [6]. În toate calculele termice s-au folosit datele din tabela 3 [7].

Tabela 3

MĂRIMI TERMICE

$Cp_{CH_4} = 3{,}422 + 17{,}845 \cdot 10^{-3}\ T - 4{,}165 \cdot 10^{-6}\ T^2$

$Cp_{CO} = 6{,}250 + 2{,}091 \cdot 10^{-3}\ T - 0{,}459 \cdot 10^{-6}\ T^2$

$Cp_{CO_2} = 6{,}850 + 8{,}533 \cdot 10^{-3}\ T - 2{,}475 \cdot 10^{-6}\ T^2$

$Cp_{H_2} = 6{,}880 + 0{,}066 \cdot 10^{-3}\ T + 0{,}279 \cdot 10^{-6}\ T^2$

$Cp_{H_2O} = 7{,}219 + 2{,}374 \cdot 10^{-3}\ T + 0{,}267 \cdot 10^{-6}\ T^2$

.....

$H_{CH_4} = 3{,}422\ T + 8{,}922 \cdot 10^{-3}\ T^2 - 1{,}388 \cdot 10^{-6}\ T^3 - 1775$

$H_{CO} = 6{,}250\ T + 1{,}045 \cdot 10^{-3}\ T^2 - 0{,}153 \cdot 10^{-6}\ T^3 - 1950$

$H_{CO_2} = 6{,}850\ T + 4{,}266 \cdot 10^{-3}\ T^2 - 0{,}825 \cdot 10^{-6}\ T^3 - 2400$

$H_{H_2} = 6{,}880\ T + 0{,}033 \cdot 10^{-3}\ T^2 + 0{,}093 \cdot 10^{-6}\ T^3 - 2056$

$H_{H_2O} = 7{,}219\ T + 1{,}187 \cdot 10^{-3}\ T^2 + 0{,}089 \cdot 10^{-6}\ T^3 - 2260$

.....

$(\Delta_R H^\circ_{298})' = 49.270$ kcal/kmol

$(\Delta_R H^\circ_{298})'' = -9.838$ kcal/kmol

Efectul termic global se exprimă, ținînd seama de efectele termice ale reacțiilor (2) și (3), cît și de ecuațiile algebrice de bilanț din tabelele 2, prin intermediul relației:

$$(\Delta_R H) = n^\circ_{CH_4} [\alpha\ (\Delta RH)' + \beta\ (\Delta RH)''] \qquad (8)$$

Prin folosirea tabelei 3 se stabilesc ecuațiile:

$$(\Delta_R H)' = 45.185 + 16{,}25\ T - 8{,}965 \cdot 10^{-3} T^2 + 1{,}425 \cdot 10^{-6} T^3 \qquad (9)$$

$$(\Delta_R H)'' = -10.080 + 0{,}261\ T + 2{,}067 \cdot 10^{-3} T^2 - 0{,}668 \cdot 10^{-6} T^3 \qquad (10)$$

Ecuația (8) devine:

$$(\Delta_R H)/n^\circ_{CH_4} = 45.185\ \alpha - 10.080\ \beta + (16{,}25\ \alpha + 0{,}261\ \beta)\ T - (8{,}965\ \alpha - 2{,}067\ \beta)\ 10^{-3} T^2 + (1{,}425\ \alpha - 0{,}668\ \beta)\ 10^{-3} T^2 \qquad (11)$$

În conformitate cu ecuația caracteristică (1), pe baza datelor din tabela 2 forma b și din tabela 3, se obține relația:

$$(\Delta H)/n^\circ_{CH_4} = \left(16{,}249\ \alpha + 0{,}261\ \beta + 3{,}422 + 7{,}219\ \dot{x}^\circ_{H_2O}\right) T - \left(8{,}965\ \alpha - 2{,}067 \cdot \beta - 8{,}922 - 1{,}187\ \dot{x}^\circ_{H_2O}\right) 10^{-3} T^2 + \left(1{,}425\ \alpha - 0{,}668\ \beta - 1{,}388 + 0{,}089\ \dot{x}^\circ_{H_2O}\right) 10^{-6} T^3 - 4.083\ \alpha - 244\ \beta - 1775 - 2260\ \dot{x}^\circ_{H_2O} + \dot{x}^\circ_{A''} \int_{298}^{T} C_{pA''}\, dT \qquad (12)$$

De asemenea,

$$(\Delta H)_0/n^\circ CH_4 = (3{,}422 + 7{,}219\ \dot{x}^0_{H_2O})\ T_0 + (8{,}922 + 1{,}187\ \dot{x}^0_{H_2O})\ 10^{-3}\ T_0^2 - (1{,}388 - 0{,}089\ \dot{x}^0_{H_2O})\ 10^{-4}\ T_0^3 - 1775 - 2260\ \dot{x}^0_{H_2O} + \dot{x}^0_{A''} \int_{298}^{T_0} C_{pA''} dT \qquad (13)$$

Pe baza ecuațiilor (11), (12) și (13), ecuația (7) devine:

$$(\Delta H)^*/n^\circ CH_4 = 41.100\ \alpha - 10320\ \beta + (32{,}50\ \alpha + 0{,}522\ \beta + 3{,}422 + 7{,}219\ \dot{x}^0_{H_2O}) \cdot T - (17{,}930\ \alpha - 4{,}134\ \beta - 8{,}922 - 1{,}187\ \dot{x}^0_{H_2O})\ 10^{-3}\ T^2 + (2{,}850\ \alpha - 1{,}336\ \beta - 1{,}388 + 0{,}089\ \dot{x}^0_{H_2O}) 10^{-6}\ T^3 - (3{,}422 + 7{,}219\ \dot{x}^0_{H_2O})\ T_0 - (8{,}922 - 1{,}187\ \dot{x}^0_{H_2O}) 10^{-3}\ T_0^2 + (1{,}388 - 0{,}089\ \dot{x}^0_{H_2O})\ 10^{-6}\ T_0^3 + \dot{x}^0_{A''} \int_{T_0}^{T} C_{pA''} dT \qquad (14)$$

Analiza desfășurării procesului la echilibrul chimic

Pentru stabilirea ecuațiilor echilibrului termodinamic, se folosesc expresiile constantelor de echilibru ale reacțiilor chimice independente (2) și (3). În condițiile desfășurării procesului în instalațiile industriale contemporane, acestea pot fi scrise, pe baza ecuațiilor din tabela 2, în modul următor:

$$K_{p(2)} = \frac{(\alpha - \beta)\ (3\alpha + \beta)^3\ P^2}{(1 - \alpha)\ (\dot{X}^0_{H_2O} - \alpha - \beta)\ (1 + \dot{X}^0_{H_2O} + \dot{X}^0_{A''} + 2\alpha)^2} \qquad (15)$$

$$K_{p(3)} = \frac{\beta\ (3\alpha + \beta)}{(\alpha - \beta)\ (\dot{X}^0_{H_2O} - \alpha - \beta)} \qquad (16)$$

În literatură, există atît valori numerice tabelate, cît și ecuații pentru calculul constantelor $K_{p(2)}$ și $K_{p(3)}$ [6, 8, 9, 10]. Pe baza analizei critice a datelor existente în literatură, în prezenta lucrare s-au folosit ecuațiile indicate în tabela 4, care au la bază cele mai noi date spectroscopice.

Tabela 4

ECUAȚIILE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU

Nr. crt.	Ecuația de calcul
1	$\lg K_{p(2)} = \lg \frac{P_{CO}\ P^3_{H_2}}{P_{CH_4}\ P_{H_2O}} = -\frac{11\,650}{T} + 13{,}076$
2	$\lg K_{p(3)} = \lg \frac{P_{CO_2}\ P_{H_2}}{P_{CO}\ P_{H_2O}} = \frac{1910}{T} - 1{,}764$
3	$\lg K_{p(19)} = \lg \frac{P_{CO_2}}{P^2_{CO}} = \frac{8947{,}7}{T} - 2{,}4673 \lg T + 0{,}0010824 T - 0{,}116\ 10^{-6}\ T^2 - 2{,}772$

În literatură, există valori numerice ale mărimilor α și β, în următoarele condiții de echilibru [11]:

a) $\dot{x}^0_{H_2O} = 2$ $T = 400—1127°C$ $P = 1—30$ at.

b) $\dot{x}^0_{H_2O} = 4$ $T = 526—827°C$ $P = 1—30$ at.

c) $\dot{x}^0_{H_2O} = 6$ $T = 527—827°C$ $P = 1—30$ at.

d) $\dot{x}^0_{H_2O} = 0{,}9—1{,}o$ $T = 727—827°C$ $P = 1$ at.

Pentru verificare, cît și pentru completarea datelor existente, s-au efectuat noi calcule în intervale mai largi de compoziție, presiune și temperatură. Prin intermediul ecuațiilor (15), (16) și a datelor din tabela 4, s-au obținut valorile mărimilor α și β, cu ajutorul calculatorului, în următoarele intervale ale parametrilor:

$\dot{x}^0_{H_2O} = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10.$

$T°K = 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300$

P at $= 1, 10, 20, 30, 40, 50, 100.$

Sistemul de ecuații algebrice neliniare (15) și (16) s-a rezolvat printr-o variantă originală a metodei Newton-Raphson, introducîndu-se amortizarea corecțiilor. Metodele obișnuite de rezolvare indicate, în literatură [12] n-au dat rezultate.

Algoritmul conceput a fost programat în FORTRAN, pentru calculatorul IRIS-50.

Valorile obținute prin calcul și, în special, cele obținute pentru prima dată sînt indicate în tabela 5 și în diagramele din figurile 1, 2 și 3.

În tabela 5 se dau valorile gradelor de transformare η_{CH_4} și η_{CO} în condițiile: $P = 40$, 50, 100 at; $\dot{x}^0_{H_2O} = 1 \div 10$, $T = 900—1300°K$. În figura 1, sînt reprezentate variațiile η_{CH_4} și η_{CO} cu temperatura la $\dot{x}^0_{H_2O}$ = ct. pentru presiunile 30 și 40 at; în figura 2 cu presiunea la T = ct. pentru $\dot{x}^0_{H_2O} = 4$ și $\dot{x}^0_{H_2O} = 6$, iar în figura 3, variațiile cu $\dot{x}^0_{H_2O}$ la T = ct. pentru $P = 40$ at.

Valorile α și β, obținute în intervalele cercetate în literatură coincid, practic, cu cele publicate în [11]. Astfel, la $P = 20$ at., $T = 900°K$ și $\dot{x}^0_{H_2O} = 4$, valorile nou obținute și cele deja existente, scrise în paranteză, sînt: $\alpha = 0{,}334(0{,}333)$ $\beta = 0{,}285(0{,}284)$.

Pentru a menține în reactorul cu țevi o temperatură cît mai coborîtă, realizînd totuși un grad de transformare al metanului de aproximativ 70%, este necesar să se mărească excesul de vapori de apă ($\dot{x}^0_{H_2O}$).

Se constată, pe baza valorilor obținute pentru prima dată, că această creștere este accentuată numai pînă la presiunea de 30 at, după care ritmul de creștere se micșorează. Astfel, la $T = 1100°K$ se atinge valoarea $\eta_{CH_4} = 0{,}70$ la $P = 30$ at pentru $\dot{x}^0_{H_2O} = 3—4$, la $P = 40$ at. pentru $\dot{x}^0_{H_2O} = 4—5$, la $P = 50$ at pentru $\dot{x}^0_{H_2O} = 4—5$, iar la $P = 100$ at pentru $\dot{x}^0_{H_2O} = 6—7$.

De asemenea, se constată că la creșterea presiunii, încetinește și ritmul de scădere a lui η_{CH_4}, ca și ritmul de creștere a lui η_{CO}.

Pe baza ecuațiilor (14), (15) și (16), s-a cercetat variația consumului specific de energie termică necesară desfășurării procesului endoterm cu presiunea, temperatura și compoziția inițială. Rezultatele obținute, considerînd $\dot{x}^0_{A''} = 0$ și $T_0 = 750°K$ sînt reprezentate în diagramele din figura 4.

Din figura 4, se constată că mărimea $(\Delta H)^*/_{n°CH_4}$ scade puternic la creșterea presiunii pînă la 30—40 at; la presiuni mai mari, ritmul de scădere încetinește. De asemenea, se constată că mărimea men-

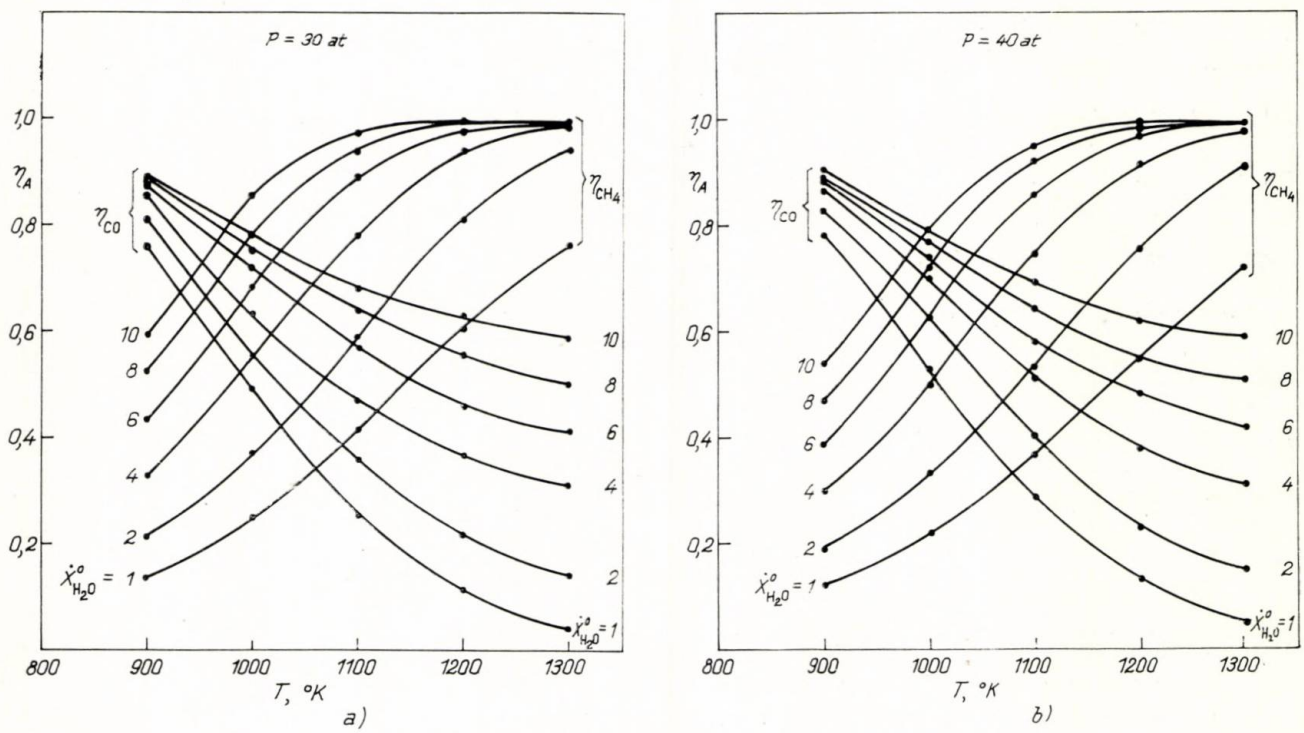


Fig. 1. Variația gradelor de transformare η_{CH_4} și η_{CO} cu temperatura la $\dot{x}^0_{H_2O}$ = ct.:
a) $P = 30$ at; *b)* $P = 40$ at.

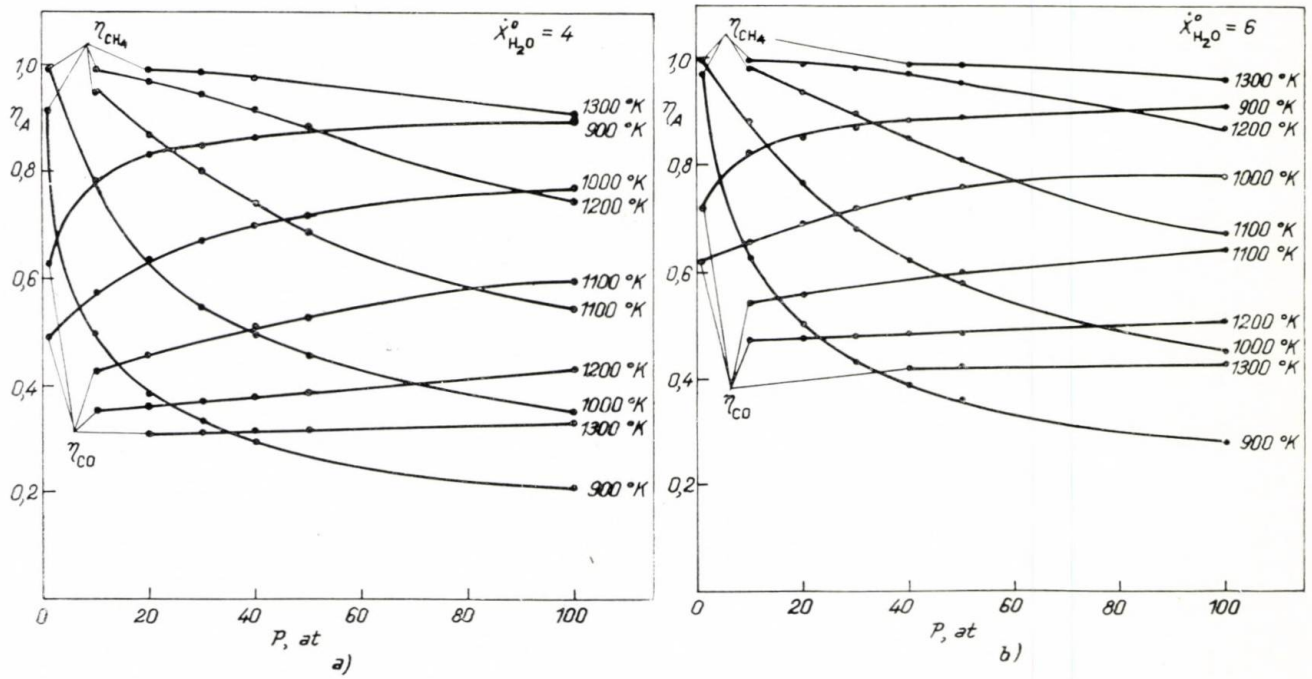


Fig. 2. Variația gradelor de transformare η_{CH_4} și η_{CO} cu presiunea la T = ct.:
a) $\dot{x}^{\circ}_{H_2O} = 4$; *b)* $\dot{x}^{\circ}_{H_2O} = 6$.

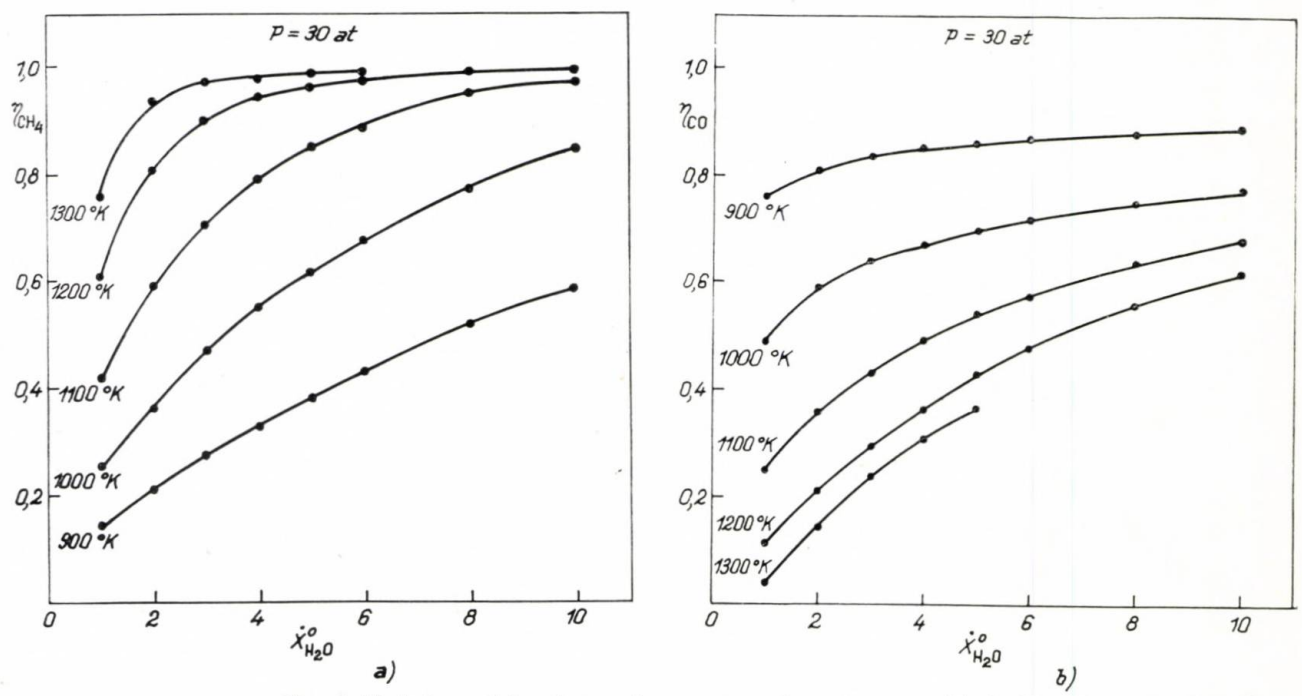


Fig. 3. Variația gradelor de transformare η_{CH_4} și η_{CO} cu compoziția la T = ct. pentru P = 40 at.:
a) variația lui η_{CH_4}; *b)* variația lui η_{CO}.

ționată crește continuu cu creșterea temperaturii finale și a excesului de vapori de apă inițial.

Pe diagramele din figura 4, s-a reprezentat și variația corespunzătoare a mărimii $(\Delta H)^*/_{n_{CO}+n_{H_2}}$.

În procesul de transformare a metanului cu vapori de apă, poate avea loc și formarea germenilor de carbon solid. Acest fenomen poate avea loc, în general, ca urmare a desfășurării reacțiilor:

$$CH_4 = C + 2H_2 \quad (17)$$

$$CO + H_2 = C + H_2O \quad (18)$$

$$2CO = C + CO_2 \quad (19)$$

Tabela 5

VARIAȚIA GRADELOR DE TRANSFORMARE LA ECHILIBRU η_{CH_4} ȘI η_{CO} CU TEMPERATURA ȘI COMPOZIȚIA LA P = 40, 50 ȘI 100 At

$\dot{X}^0_{H_2O}$ / $T°K$	1		2		3		4		5		6		8		10	
	η_{CH_4}	η_{CO}	η_{CH_4}	η_{CO}	η_{CH_4}	η_{CO}	η_{CH_4}	η_{CO}	η_{CH_4}	η_{CO}	η_{CH_4}	η_{CO}	η_{CH_4}	η_{CO}	η_{CH_4}	η_{CO}
P = 40 at																
900	0,1245	0,7847	0,1907	0,8327	0,2474	0,8503	0,2995	0,8673	0,3469	0,8766	0,3903	0,8841	0,4706	0,8952	0,5408	0,9034
1000	0,2229	0,5343	0,3321	0,6251	0,4220	0,6706	0,4993	0,7008	0,5668	0,7237	0,6260	0,7423	0,7238	0,7709	0,7984	0,7953
1100	0,3716	0,2874	0,5324	0,3982	0,6490	0,4641	0,7369	0,5128	0,8366	0,5536	0,8536	0,5888	0,9183	0,6466	0,9533	0,6922
1200	0,5531	0,1309	0,7526	0,2346	0,8574	0,3146	0,9150	0,3812	0,9475	0,4375	0,9663	0,4855	0,9845	0,5620	0,9920	0,6194
1300	0,7182	0,0563	0,9084	0,1531	0,9610	0,2391	0,9803	0,3123	0,9889	0,3724	0,9923	0,4220	0,9970	0,5029	—	—
P = 50 at																
900	0,1138	0,8022	0,1745	0,8452	0,2272	0,8662	—	—	0,3190	0,8865	0,3601	0,8930	0,4349	0,9029	0,5016	0,9104
1000	0,2029	0,5647	0,3035	0,6504	0,3872	0,6925	0,4601	0,7202	0,5245	0,7410	0,5819	0,7576	0,6798	0,7921	0,7558	0,8049
1100	0,3389	0,3113	0,4889	0,4238	0,6015	0,4862	0,6896	0,5329	0,7592	0,5702	0,8138	0,6021	0,8892	0,6548	0,9335	0,6982
1200	0,5116	0,1509	0,7047	0,2532	0,8167	0,3291	0,8843	0,3903	0,9245	0,4445	0,9507	0,4903	0,9766	0,5643	0,9877	0,6206
1300	0,6786	0,0672	0,8766	0,1614	0,9434	0,2436	0,9705	0,3156	0,9830	0,3640	0,9895	0,4241	—	—	—	—
P = 100 at																
900	0,0860	0,8488	0,1324	0,8821	0,1730	0,8971	0,2102	0,9062	0,2448	0,9208	0,2774	0,9214	0,3378	0,9239	0,3923	0,9297
1000	0,1515	0,6508	0,2288	0,7211	0,2948	0,7550	0,3537	0,7760	0,4072	0,7917	0,4563	0,8038	0,5435	0,8226	0,6183	0,8369
1100	0,2523	0,4137	0,3703	0,5111	—	—	0,5456	0,6004	0,6143	0,6273	0,6734	0,6523	0,7680	0,6962	0,8363	0,7217
1200	0,3910	0,2237	0,5548	0,3235	0,6705	0,3882	0,7559	0,4382	0,8194	0,4792	0,8662	0,5160	0,9256	0,5788	0,9572	0,6288
1300	0,5483	0,1107	0,7455	0,2010	0,8503	0,2724	0,9089	0,3333	0,9426	0,3860	0,9625	0,4320	0,9823	0,5070	0,9907	0,5652

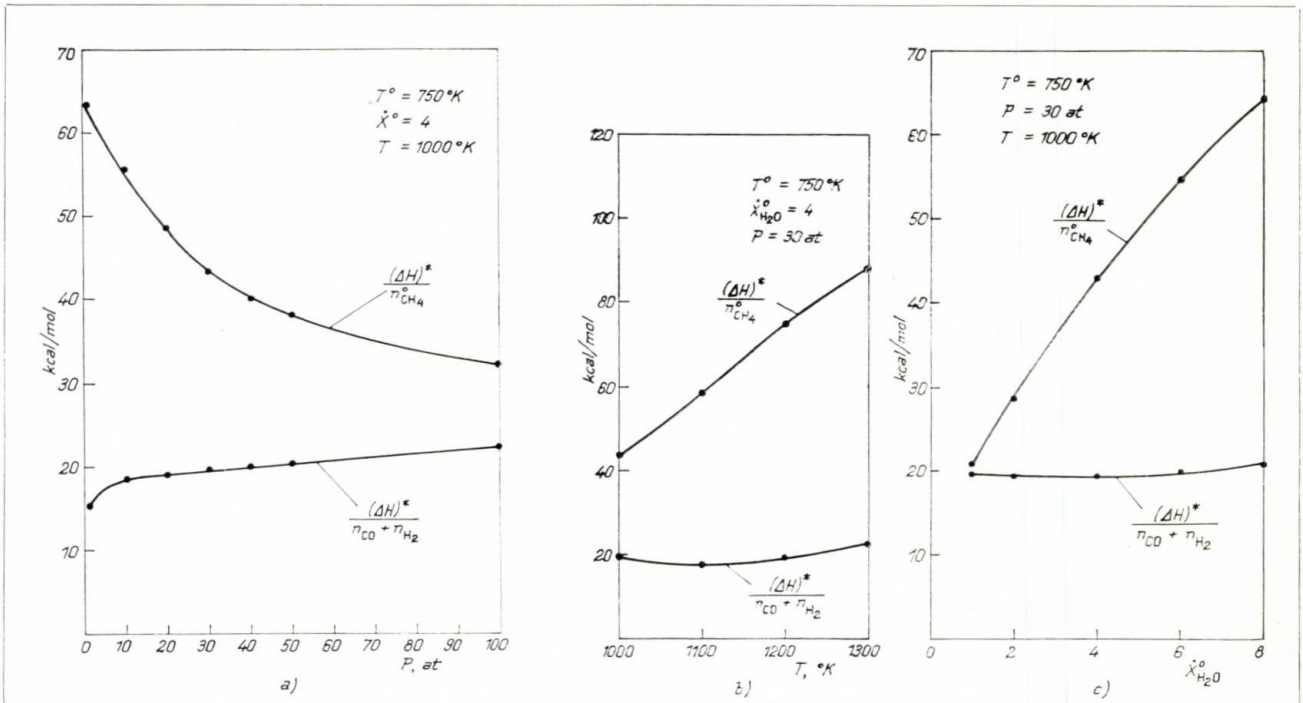


Fig. 4. Variația mărimilor $\frac{(\Delta H)^*}{n^\circ_{CH_4}}$ și $\frac{(\Delta H)^*}{n_{CO} + n_{H_2}}$ cu presiunea, temperatura și compoziția:

a) variația cu presiunea la T° = 750°K; $\dot{x}^\circ_{H_2O} = 4$; $T = 1000$°K; *b)* variația cu temperatura finală la: $\dot{x}^\circ_{H_2O} = 4$; $P = 30$ at.; $T_0 = 750$°K; *c)* variația cu compoziția la: $P = 30$ at., $T_0 = 750$°K; $T = 1000$°K.

Dintre acestea, în condițiile desfășurării procesului transformării metanului cu vapori de apă, se ia în considerație numai reacția Boudard (19), [6, 13, 14,15].

Pentru a evita formarea carbonului liber, sînt necesare condițiile care asigură valoarea negativă a entalpiei libere exprimate prin relația:

$$\Delta_R G = R \cdot T \ln \frac{p_{CO_2}}{p^2_{CO}} - R.T. \text{ ln. } K_{p(19)} \qquad (20)$$

sau, cele care asigură inegalitatea:

$$\frac{1}{K_{p(19)}} > \frac{(\alpha - \beta)^2 \cdot P}{\beta\,(1 + \dot{X}^\circ_{H_2O} + \dot{X}^\circ_{A'} + 2\alpha)} \cdot \qquad (21)$$

Pentru a stabili condițiile de formare a negrului de fum, la desfășurarea procesului la echilibrul chimic, s-au calculat cei doi termeni, considerînd $\dot{x}^\circ_{A'} = 0$, în intervalele: $T = 900$, 1000, 1100, 1200, 1300°K; $P = 1$, 10, 20, 30, 40, 50, 100 at $\dot{x}^\circ_{H_2O} = 1$, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10.

Mărimea $K_{p(19)}$ s-a calculat cu ajutorul relației indicate în tabela 4 [16].

Rezultatele calculelor, care nu se dau în lucrare fiind prea voluminoase, arată că, la transformarea metanului cu vapori de apă, nu are loc, practic, formarea negrului de fum. S-a stabilit că se pot forma germeni de carbon liber numai în condițiile în care parametrii iau valorile: $P = 1$ at; $T = 900$, 1000 și 1100°K, iar $\dot{x}^\circ_{H_2O} \leqslant 1$.

Întocmirea bilanțurilor teoretice și reale

Pentru întocmirea bilanțurilor teoretice și reale, se concretizează condițiile de desfășurare a procesului, funcție de instalația experimentală dată. În tabela 6, este dat bilanțul de masă teoretic, întocmit în condițiile: $T = 1050$°K, $P = 29$ at, $\dot{x}^\circ_{H_2O} = 4$. Gradele de transformare teoretice au valorile: $\alpha = 0{,}680$, $\beta = 0{,}505$.

În aceleași condiții, se obține:

$$(\Delta H)^*/_{n^\circ CH_4} = 51 \text{ kcal/mol. } CH_4.$$

În scopul întocmirii bilanțului real, se măsoară compoziția fazei gazoase la ieșirea din reactorul experimental dat. Pentru calculul gradelor de transformare este necesar să se măsoare numai concentrația anumitor componente. Pentru stabilirea acestor componente, cît și pentru calculul efectiv al gradelor de transformare reale, s-au stabilit, cu ajutorul relațiilor din tabela 2, următoarele ecuații:

$$\alpha = \frac{X_{CO}\,(X_{H_2} - X_{CO_2})}{(X_{H_2} - X_{CO_2})\,(X_{CH_4} + X_{CO}) - 3X_{CH_4} X_{CO_2}} \qquad (22)$$

$$\beta = \frac{3 \cdot X_{CO}\, X_{CO_2}}{(X_{H_2} - X_{CO_2})\,(X_{CH_4} + X_{CO}) - 3X_{CH_4} X_{CO}} \qquad (23)$$

Pe baza acestor ecuații, s-au măsurat mărimile X_{CH_4}, X_{CO}, X_{CO_2} și X_{H_2} și s-au calculat, în condițiile indicate mai sus, valorile gradelor de transformare reale, obținîndu-se:

$$\alpha = 0{,}678; \qquad \beta = 0{,}410.$$

Se constată că aceste valori sînt destul de apropiate de cele teoretice, ceea ce arată că, în instalația experimentală cercetată, procesul decurge foarte aproape de echilibru chimic

Tabela 6

BILANȚUL TEORETIC DE MASĂ PENTRU REACTORUL EXPERIMENTAL

Nr. crt.	Component	Materiale intrate				Materiale ieșite			
		n° [kmol/h]	x° [kmol/kmol]	m° [kg/h]	x° [kg/kg]	n [kmol/h]	x [kmol/kmol]	m [kg/h]	$\bar{x}$ [kg/kg]
1	CH_4	1,1011	0,1999	17,6176	0,1817	0,3523	0,0502	5,6368	0,0579
2	H_2O	4,4044	0,7995	79,2792	0,8175	3,0335	0,4329	54,6030	0,5630
3	N_2	0,0028	0,0006	0,0784	0,0008	0,0028	0,0004	0,0784	0,0008
4	CO	—	—	—	—	0,1266	0,0179	3,5448	0,0365
5	CO_2	—	—	—	—	0,6221	0,0887	27,3724	0,2827
6	H_2	—	—	—	—	2,8683	0,4099	5,7366	0,0591
7	Total	5,5083	1,0000	96,9752	1,0000	7,0056	1,0000	96,9720	1,0000

Concluzii

1. Prin intermediul metodei definirii gradelor de transformare și a ecuației caracteristice, s-au alcătuit ecuațiile de bilanț ale componentelor în procesul care reprezintă prima treaptă de transformare a metanului cu vapori de apă.

2. Pe baza bilanțului de masă s-a stabilit ecuația bilanțului termic, într-o formă care poate fi folosită în orice instalație industrială, concretizîndu-se doar parametrii pentru cercetarea variației aportului de energie termică cu presiunea, temperatura și compoziția inițială.

3. S-au obținut, cu ajutorul unui calculator electronic, noi valori ale gradelor teoretice de transformare. Acestea permit analiza variației lor într-un interval mai larg de presiune, temperatură și compoziție.

4. S-au obținut, de asemenea, date referitoare la variația mărimii $(\Delta H)^*/_{n^\circ CH_4}$ cu presiunea, compoziția și temperatura.

5. În condițiile desfășurării procesului într-o instalație experimentală dată, s-a întocmit bilanțul de masă și termic, teoretic și real. S-a constatat că procesul în reactorul experimental decurge în apropierea echilibrului chimic. Sistemul ecuațiilor folosit pentru cercetarea echilibrului constituie, prin urmare, modelul matematic al procesului de transformare de masă din reactorul experimental dat.

6. Metodica stabilirii ecuațiilor pentru calculul gradelor de transformare reale, pe baza concentrațiilor unor componente din faza gazoasă finală, poate fi generalizată.

Notații

K — catalizator;
η_A — gradul de transformare al componentului A;
K_p (r) — constanta de echilibru a reacției (r);
n_A — număr de moli de component A, kmol/h;
m_A — masa componentului A, Kg/h;
$n_A^{(or)}$, $n_A^{(r)}$ — numărul de moli de component A în momentul inițial și într-un moment oarecare al reacției (r) kmol/h;
x_A — fracția molară a componentului A, kmol/kmol;
x_A — fracția masică a componentului A, kg/kg;
$\dot{x}_A$ — raportul molar al componentului A, kmol/kmol$_{CH_4}$;
C_p — capacitatea calorică molară kcal/kmol grd.;
P — presiunea totală at;
$(\Delta_R H)'$, $(\Delta_R H)''$ — efectele termice ale reacțiilor (2) și (3), kcal/kmol;
$(\Delta H)_0$, (ΔH) — entalpiile masei de reacție inițiale și finale, kcal/h;
$(\Delta H)_{ext}$, $(\Delta H)_p$, $(\Delta_R H)$ — aportul de energie termică, pierderile de căldură și efectul termic global, kcal/h;
$(\Delta H)^*/_{n^\circ CH_4}$ — consumul specific de căldură raportat la un mol-metan inițial, kcal/kmol/h;
$(\Delta H)^*/_{n_{CO}+r_{H_2}}$ — consumul specific de căldură raportat la un mol amestec de oxid de carbon și hidrogen produs în proces, kcal/kmol/h.

Indici

$[\ ]_g$ — faza gazoasă;
$[\ ]_s$ — faza solidă;
o — condiții inițiale;
T — total.

Bibliografie

1. Calistru, C. și Leonte, C., Tehnologia substanțelor anorganice. Ed. didactică și pedagogică, București, 1972.
2. Mayland, B. și Hays, G., Chem. Eng. Progr., **45**, nr. 7, 1949, p. 452.
3. Leibuș, A. G., Him. prom. nr. 3, 1960, p. 213.
4. Prajenik, G. I. și Strejenski, A. I. Him. prom. nr. 1, 1969, p. 39.
5. Calistru, C. și Leonte, C., Ind. chim. belge., **32**, 1967, p. 409.
6. Lihou, D., A., Chem. Process Eng. **46**, nr. 9, 1965, p. 487.
7. Karapetianț, M. H., Himicescaia Termodinamica, Goshimizdat, Moskva, 1953, p. 426.
8. Wagman, D., Kilpatrick, I. Taylor, W., Pitzer, K. și Rossini, F., J. Research. Bur. Standard, **34**, 1945, p. 143.
9. * * * Spravocinik, azotcika, **1**, Izd. Himia, Moskva, 1967, p. 72.
10. Davies, I. și Lihou, D. A. Chem. Process, Eng. **72**, nr. 4, 1971, p. 79.
11. Leibuș, A. G., Semenov, V. P., Kazarnovski, I. S. și Karhov, N. V., Proizvodstvo tehnologhiceskovo gaza, izd. Himia. Moskva, 1971, p. 19.
12. Ferraris, G. B. și Casapollo, A. Ing. Chem. Ital., **8**, nr. 11, 1972, p. 241.
13. Kabanov, F. I. Him. prom. nr. 8, 1962, p. 547.
14. Leibuș, A. G., Șorina. E. D. și Agranat, B. D., Him prom. nr. 7, 1965, p. 500.
15. Waterhause, I., Gas World, 1965, p. 161, 133.
16. Beskov, S. B. Calcule tehnochimice, Ed. tehnică–București, 1972, p. 492.

◇ ◇ ◇ ◇

Maria Zaharescu, Maria Mavrodin-Tărăbîc, Ioana Onaca și I. Solacolu

MASE CERAMICE ZIRCONICE PROPRIETĂȚI ELECTRICE

Bioxidul de zirconiu și soluțiile sale solide aparțin clasei semiconductorilor, substanțe ionice solide neconductive la temperaturi joase, dar care devin conductori la o energie de activare relativ redusă (de ordinul a cîțiva eV). Această proprietate caracteristică a maselor ceramice zirconice stă la baza utilizării lor ca electroliți în pile, care funcționează la temperatură înaltă, mai mare de 1000°C.

În ultimii 15 ani, electroliții ceramici au fost utilizați în scopul determinării proprietăților termodinamice și cinetice ale unor sisteme de oxizi, la temperaturi înalte; metoda de determinare a tensiunilor electrice în pile cu electrolit ceramic s-a dovedit deosebit de eficientă pentru studiul proprietăților termodinamice ale oxizilor și ale sărurilor ce conțin oxigen, ale fluorurilor, carburilor, borurilor și silicaților metalelor grele [1]. De asemenea, electroliții oxidici pe bază de zirconie stabilizată au fost folosiți pentru realizarea pilelor cu combustibil la temperatură înaltă.

Electroliții oxidici cei mai indicați sînt cei ai metalelor din grupa IVb (ZrO_2, HfO_2, CeO_2, ThO_2), cu adaosuri de oxizi ai metalelor alcalino-pămîntoase sau ai pămînturilor rare, precum și Sc_2O_3 și Y_2O_3. Cînd în aceste sisteme se formează soluții solide, prezența oxizilor metalelor alcalino-pămîntoase sau rare în subrețeaua cationică duce la formarea unor vacanțe anionice, în scopul realizării electroneutralității sistemului. Rezultă, în acest fel, o conductivitate ionică crescută pentru oxigen, în anumite domenii de temperatură și de presiune a acestuia.

1. Mase zirconice stabilizate

Oxidul de zirconiu sub 1000°C este cristalizat într-o rețea monoclinică, iar peste 1200°C, într-o rețea tetragonală. După cum se știe, transformarea de la forma monoclinică la cea tetragonală are loc cu o variație apreciabilă de volum și prezintă un fenomen de histerezis termic pronunțat.

Oxidul de zirconiu poate fi ușor stabilizat în modificația sa cubică, prin adăugarea unor oxizi metalici, cu condiția ca raza cationului metalului să fie egală sau mai mare decît raza ionului Zr^{4+} și oxidul respectiv să aibă o rețea cubică [2]; Dietzel și Tober [3] au arătat că legăturile metal-oxigen din oxid trebuie să fie mai ionice decît acelea din ZrO_2. Cristalele mixte sînt stabile la temperatura camerei, prezentînd o rețea deformată de tipul fluorinei. Studii mai noi [4] au arătat că oxizii capabili să stabilizeze zirconia într-o rețea cubică au, în general, forma MO_n, în care $n < 2$; utilizarea lor duce la formarea unor vacanțe în anionul din subrețea. Faza cubică va fi mai stabilă, dacă cationul oxidului de stabilizare este puternic electropozitiv. Pentru ca structura de fluorină să fie stabilă, trebuie ca raportul rază cation/rază anion să fie mai mare de 0,732. Deoarece în ZrO_2 valoarea acestui raport este de 0,724, pentru stabilizarea rețelei trebuie utilizați cationi cu o rază mai mare decît raza Zr^{4+}, dar această cerință nu este esențială, deoarece prezența vacanțelor anionice contribuie la stabilizarea rețelei. În scopul împiedicării destabilizării maselor oxidice zirconice, se mai adaugă cantități mici de oxid de titan.

2. Echilibre de fază în sistemul ZrO_2—CaO

În sistemul ZrO_2 — CaO, echilibrul de fază este destul de greu de atins, deoarece necesită realizarea unei temperaturi ridicate. În stabilirea compoziției exacte a soluțiilor solide, pot apărea erori, datorită reacțiilor care au loc cu materialul creuzetului, precum și datorită evaporării parțiale a constituenților la temperatura de lucru. Temperatura de sinterizare poate fi redusă prin divizarea și amestecarea intimă a pulberilor; această operație poate fi realizată prin evaporarea la sec a unui amestec de azotați sau prin coprecipitarea cationilor metalici sub formă de hidroxizi sau de oxalați (de exemplu, multe soluții solide au fost obținute prin sinterizarea la 500—800°C a hidroxizilor coprecipitați [5, 6]). Precipitatele amorfe obținute în aceste condiții sînt deosebit de reactive, soluțiile solide (metastabile la temperatură relativ scăzută) se formează mai curînd în timpul precipitării, decît în timpul cristalizării [7]. Zirconia cubică, stabilă la temperatura camerei [8] se poate, deci, obține prin sinterizarea la numai 850°C a unor astfel de amestecuri [9] sau prin răcirea lentă a topiturilor [10]. Limitele de fază ale soluțiilor solide ZrO_2—CaO sînt cuprinse între 10 și 30%, în funcție de temperatura de lucru. Între rezultatele găsite în literatură, se constată diferențe mari de compoziție și este probabil că valorile limită de fază sînt 12 și 25% [11—18]. Diagrama de fază în sistemul ZrO_2 — CaO este prezentată în figura 1.

La un adaos de CaO mai mic de 15% molare, la temperaturi mai mici de 850°C, zirconia stabilizată prezintă o structură cubică și monoclinică. La temperaturi de peste 850°C, au loc transformări de fază (monoclinic + cubic) → (tetragonal + cubic) → (cubic). La un adaos de CaO cuprins între 15 și 25% molare, zirconia este stabilizată în sistemul cubic în tot intervalul de temperatură pînă la topire, iar la adaosuri mai mari de 25% molare apare formarea constituentului fazal, zirconatul de calciu, $CaO \cdot ZrO_2$.

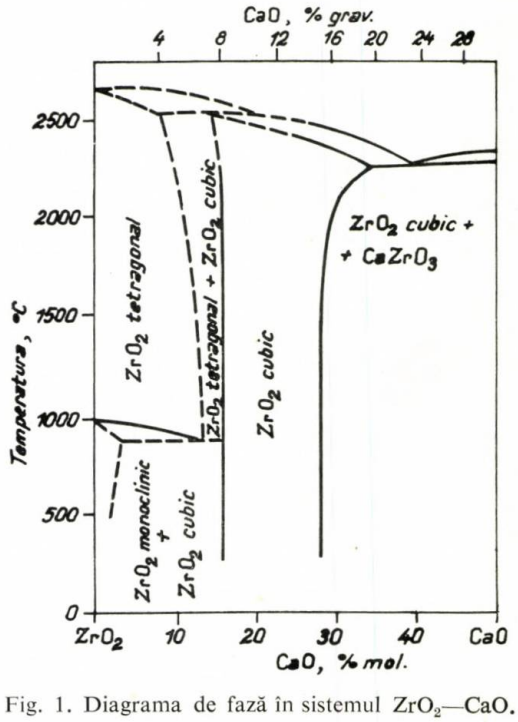


Fig. 1. Diagrama de fază în sistemul ZrO_2—CaO.

3. Proprietăţile electrice ale maselor oxidice zirconice

3.1. *Conductivitatea*

Conductivitatea maselor ceramice zirconice este de natură ionică, în cazul zirconiei stabilizate [19—22], sau de natură electronică, în cazul zirconiei pure.

Mecanismul de conducţie în oxizi nu este simplu; pot apărea două mecanisme: unul ionic, prin deplasarea ionilor şi altul electronic, prin apariţia unor electroni în banda de conducţie, ambele mecanisme fiind legate de existenţa unor defecte în reţeaua cristalină. Concentraţia n a defectelor de structură, care apare ca urmare a agitaţiei termice, este:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{R}{kT}\right)$$

în care n_0 este o constantă, E, energia necesară pentru crearea unui tip de defecte, k, constanta lui Boltzmann şi T, temperatura absolută.

Conductivitatea rezultată σ este:

$$\sigma = n\ \mu_e = \sigma_o\ \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

în care μ este mobilitatea şi e, sarcina electronului.

În oxizi, cele două mecanisme (ionic şi electronic) coexistă şi se poate scrie că:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e$$

în care σ_i este conductivitatea ionică şi σ_e conductivitatea electronică.

În cazul maselor oxidice, constituite dintr-un aglomerat de monocristale, sub formă de granule presate şi sinterizate, edificiul este realizat din grăunţi cristalini şi din pori. Ecuaţia de mai sus devine:

$$\sigma = (\sigma_i + \sigma_e)_{\text{granule}} + (\sigma_i + \sigma_e)_{\text{pori}}$$

Într-un anumit interval de temperatură, reprezentarea $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ este o dreaptă.

Deoarece valorile conductivităţilor ionice şi electronice sînt deosebite în medii diferite, curentul electric trece preferenţial prin purtătorii de sarcină care se găsesc în concentraţia cea mai mare sau prin ionii cei mai mobili; conductivitatea, într-un interval de temperatură considerat, este dată de expresia generală a lui σ. Variaţia funcţiei $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ va reprezenta, în general, o serie de segmente de dreaptă; fiecare segment se caracterizează printr-un anumit mecanism de conducţie, cu o energie de activare bine definită.

Conductivitatea este legată de existenţa unor defecte în reţeaua cristalină a oxidului, create prin agitaţie termică sau prin prezenţa unor impurităţi. În cazul maselor oxidice, există adeseori o nestoichiometrie şi concentraţia defectelor depinde de presiunea oxigenului [23].

Electronii sînt eliberaţi prin formarea şi ionizarea vacanţei de oxigen, conform reacţiei:

$$\frac{1}{2} O_{2\,(g)} + \square_{O^{+p}} + p\ e^- \rightleftarrows O_{(\text{reţea})}$$

sau prin formarea de metal interstiţial:

$$O_2 + M_i^{+q} + qe^- \rightleftarrows 2\,O_{(\text{reţea})} + M_{(\text{reţea})}$$

Pot apărea, de asemenea, vacanţe cationice, fie prin formarea şi ionizarea defectelor de metal:

$$O_2 \rightleftarrows 2\,O_{(\text{reţea})} + \square_{Zr^{-r}} + r \oplus,$$

fie pornind de la formarea şi ionizarea oxigenului interstiţial:

$$\frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows O_i^{-s} + s \oplus$$

Aplicînd legea acţiunii maselor, pentru diferite valori ale lui p, q, r şi s, se poate stabili o relaţie care leagă existenţa unui anumit tip de defecte de presiunea oxigenului:

$$n = k P_{O_2}^{x}$$

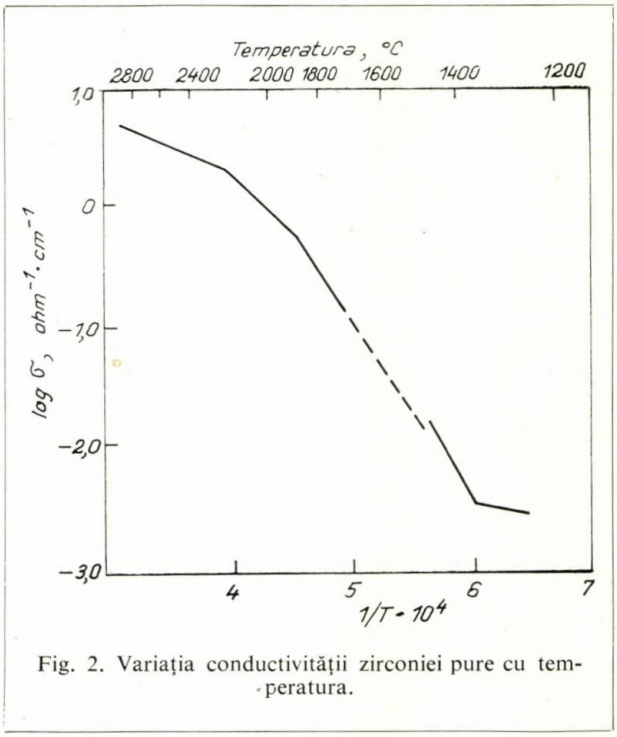


Fig. 2. Variaţia conductivităţii zirconiei pure cu temperatura.

în care valoarea lui x este caracteristică pentru un anumit tip de defect.

Întrucît concentraţia defectelor (n) este direct legată de conductivitate ($\sigma = n\mu e$), determinarea valorii conductivităţii, pentru diferite presiuni ale oxigenului, poate furniza informaţii asupra conductivităţii electronice a materialului. Rolul impurităţilor incluse în reţeaua oxidului este deosebit de important, deoarece inserţia lor în reţeaua cristalină modifică concentraţia defectelor.

Informaţii preţioase referitoare la participarea electronilor la conducţia electrică pot fi furnizate de determinarea semnului tensiunii termoelectrice (semnul purtătorilor majoritari).

3.1.1. *Conductivitatea zirconiei pure*

Variaţia conductivităţii zirconiei pure cu temperatura $\left(\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)\right)$, în intervalul de temperatură cuprins între 1500 şi 2400°K, este prezentat în figura 2.

Se disting trei mecanisme de conducţie: σ_1 între 1500 şi 1700°K, σ_2 între 1700 şi 1900°K şi σ_3 la temperaturi mai mari de 1900°K. Studiul mecanismului conductivităţii, în funcţie de presiunea oxigenului, nu duce la obţinerea unor ecuaţii simple de tipul $\sigma = f(P_{O_2})$. Astfel, în intervalul de temperatură care interesează pentru pilele cu combustibil (1500—1700°K), conductivitatea este:

$$\sigma_1 = \sigma_o \exp\left(-\frac{0{,}65}{kT}\right) \cdot 10^{-1} \leqslant \sigma_0 \leqslant 1$$

Mecanismul de conducţie necesită o energie de activare relativ scăzută, egală cu 0,60 eV. Aceste valori ale energiei de activare şi variaţia lui σ în funcţie de P_{O_2} arată că, conductivitatea materialului nu se datoreşte zirconiei pure, ci impurităţilor. Deasupra temperaturii de 1900°K, conductivitatea zirconiei pure este [24]:

$$\sigma_3 = 10^6 \exp\left(\frac{-3}{kT}\right)$$

Energia de activare, calculată prin metoda celor mai mici pătrate este, în acest caz, ridicată (de ordinul a 3 eV). σ_3 este independent de presiunea oxigenului şi de impurităţile prezente în zirconie, ceea ce demonstrează că, în aceste condiţii, conductivitatea masei oxidice se datoreşte zirconiei pure.

În intervalul de temperatură 1700—1900°K, conductivitatea este:

$$\sigma_2 = \sigma_1 + \sigma_3$$

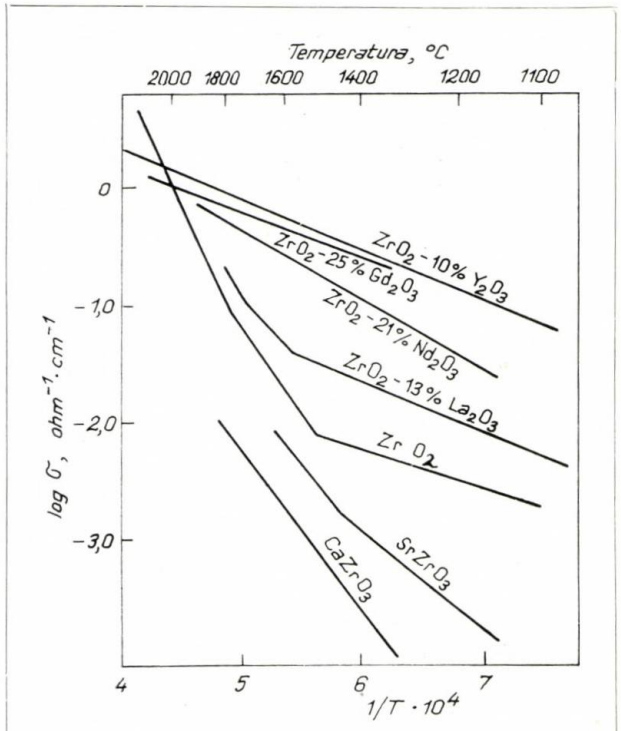


Fig. 3. Variația cu temperatura a conductivității unor mase oxidice zirconice stabilizate.

și variația sa în funcție de presiunea oxigenului (P_{O_2}) nu este simplă, deoarece σ_1 este dependent de presiunea oxigenului, în timp ce σ_3 este independent.

3.1.2. *Conductivitatea zirconiei stabilizate*

Adăugarea anumitor oxizi la zirconie duce la formarea unor soluții solide cubice, cu structură de fluorină, cu defecte anionice. Cationii (ca de exemplu, Ca^{2+} sau Y^{3+}) ocupă golurile rețelei de Zr^{4+}, în rețeaua de oxigen rămînînd o serie de vacanțe. Studiile au arătat că conductivitatea unor astfel de mase oxidice de zirconie stabilizată este în cea mai mare măsură de natură ionică, numărul de transport prin ioni atingînd 99% [25].

Măsurarea variației conductivității cu temperatura, pentru mase zirconice stabilizate cu diferiți oxizi [26, 27], arată că mecanismul este asemănător celui din zirconia pură (fig. 8).

Vacanțele anionice și cationice sînt dispuse în mod aleatoriu în rețea [28]; D i n e s s și R o y [29] au stabilit că majoritatea defectelor se datoresc impurităților interstițiale cationice în probe răcite rapid (1000°C/sec). Mobilitatea ionului O^{2-} este:

$$\mu = \frac{\nu a^2 e\, G}{RT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

în care ν este frecvența de vibrație a anionilor, a, lungimea saltului, iar G include entropia de activare și un factor geometric care depinde de structura rețelei. Studiile [30] au arătat că mobilitatea scade o dată cu creșterea peste o anumită valoare a cantității de oxid de calciu adăugată la zirconie. Aceasta se datorește creșterii valorii energiei de activare, ca urmare a distorsionării rețelei, datorită diferențelor existente între razele cationilor Ca^{2+} și Zr^{4+} și a formării simultane a vacanțelor anionice și cationice în rețea [31], ceea ce reduce numărul purtătorilor de sarcini. Recent, C a r t e r și R o t h [32] au găsit un maxim de conductivitate pentru o concentrație de 14% moli CaO.

Atunci cînd masele oxidice zirconice sînt supuse unui tratament de recoacere, timp îndelungat, la 1000°C, apare o restructurare (ordonare) a vacanțelor anionice și cationice în rețea, parametrii cristalini crescînd pînă la de patru ori față de valorile inițiale [10, 14, 32, 34—37]. Acest proces de ordonare are loc mai ușor la concentrații mari de CaO [34, 38] și poate avea loc la temperaturi cuprinse între 650°C [32] și 1250°C [31, 32], prezentînd o viteză maximă la 1000°C. Studiul acestor procese a fost efectuat prin măsurători dielectrice [32] și de relaxare mecanică [38].

Ordonarea rețelei nu afectează apreciabil valorile energiilor de activare [37], dar reduce valoarea termenului G din ecuația de mai sus, pentru mobilitatea ionului O^{2-}. Studiile amintite au stabilit că modificările apărute în valorile conductivității, ca urmare a tratamentului termic, nu se datoresc formării în rețea a fazelor ZrO_2 sau $CaO \cdot ZrO_2$, ci ordonării rețelei zirconiei stabilizate.

3.2. *Numere de transport*

După ce W a g n e r a dat o explicație corectă [39] pentru mecanismul de transport al sarcinilor electrice în zirconia stabilizată, s-au făcut multe încercări [40—42] pentru determinarea numărului de transport anionic $t_{O^{2-}}$. S-a stabilit că, la 1000°C, coeficienții de difuziune anionici sînt cu 5—6 ordine de mărime mai mari decît coeficienții de difuziune cationici; conductivitatea poate fi calculată cu ajutorul ecuației Nernst-Einstein, pe baza coeficienților de difuziune anionici. La temperaturi mai ridicate, numărul de transport cationic crește, datorită energiilor mari de activare, asociate cu migrația cationilor în rețea; de exemplu, la 1800°C, $t_{O^{2-}} = 0{,}99861$, $t_{Zr^{4+}} = 0{,}00024$ și $t_{Ca^{2+}} = 0{,}00115$. În domeniul de temperatură 1000—1100°C, coeficienții de difuziune, în soluțiile solide de zirconie stabilizată cu oxid de calciu, obținuți prin extrapolare din valorile lor determinate la temperaturi de 1550—1750°C, sînt prezentați în tabela 1.

Tabela 1

COEFICIENȚI DE DIFUZIE ȘI ENERGII DE ACTIVARE ÎN SISTEMUL ZrO_2 — CaO.

Compoziția CaO, moli %	Ionul	Coeficient de difuzie la 1000°, $cm^2 \cdot s^{-1}$	Energie de activare $kcal \cdot mol^{-1}$
15,0	O^{2-}	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$ *	30,4 *
14,2	O^{2-}	$7{,}9 \cdot 10^{-8}$	31,2
12,2	Zr^{4+}	$4{,}6 \cdot 10^{-18}$ **	92,5
16,0	Ca^{2+}	$2{,}8 \cdot 10^{-18}$ **	100,2
15,0	Zr^{4+}	$1{,}2 \cdot 10^{-13}$ ***	61,8
15,0	Ca^{2+}	$4{,}4 \cdot 10^{-14}$ ***	98,8

* Obținute grafic. Ecuațiile au dat valorile de $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ $cm^2 \cdot s^{-2}$ și respectiv, 28,1 $kcal \cdot mol^{-1}$.
** Extrapolate de la 1700°C.
*** Extrapolate de la 1550°C.

Permeabilitățile pentru oxigen ale maselor oxidice de zirconie stabilizată au fost determinate de mai mulți cercetători [43, 44]. La presiuni ridicate ale oxigenului, permeabilitatea variază în funcție de presiunea oxigenului și din variația ei în timp; s-a calculat un coeficient de difuziune pentru oxigen de $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s, valoare mai mică decît cea prezentată în tabela 1, deoarece viteza de difuziune este controlată de specii care au o conductivitate mai redusă — în acest caz, golurile electronice. Heyne a determinat [45] numărul de transport pentru golurile electronice: $5 \cdot 10^{-4}$ la 1275°C și $3 \cdot 10^{-2}$ atm O_2.

Măsurătorile de polarizare la curenți constanți au arătat că numărul de transport pentru ioni este 1,0 în domeniul de temperatură 1000—1100°C, la o presiune a oxigenului de 10^{-9} atm. P a t t e r s o n, B o g r e n și R a p p au găsit [46] că valoarea presiunii oxigenului, la care $\sigma_a = \sigma_i$, adică $t_i = 0{,}50$, este de $10^{-30{,}6}$ atm, la temperatura de 1000°C.

Majoritatea măsurătorilor efectuate în scopul determinării numerelor de transport electronic, prin măsurători de tensiune electrică [47], au stabilit că, la o presiune a oxigenului de 1 atm la catod și la presiuni cuprinse între 0,2 și 10^{-17} atm la anod, numărul de transport electronic mediu este 0,002 și, respectiv, 0,006. La temperaturi mai mici de 600°C, în pilele de concentrație cu oxigen, conducția este pur ionică [48]. Abaterile de la tensiunea electrică teoretică, la temperaturi mai mici de 600°C, se pot datora impurităților din electrolit [48] (spre exemplu, în cazul electrozilor de platină, sub tempera-

tura de 500°C poate să interfereze formarea oxizilor de platină).

Pentru stabilirea domeniului presiunilor oxigenului, în care conducția este exclusiv ionică, s-au efectuat măsurători de tensiune electrică. W a g n e r [49] a stabilit relația:

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2,\,anod}}^{\ln P_{O_2,\,catod}} t_i \, d \ln PO_2$$

în care t_i este numărul de transport, considerînd conductivitatea exclusiv ionică și de tip n:

$$t_i = \frac{1}{1 + (P_\theta/P_{O_2})^{1/4}}$$

Întrucît $\alpha_n = \alpha P_{O_2}^{-1/4}$ [20], mobilitatea electronilor nu este afectată de concentrația lor. Așa cum s-a arătat mai înainte, P_θ este presiunea oxigenului, în cazul în care $t_i = 0{,}50$. Rezolvînd aceste ecuații și aplicînd condiția $P_{O_2,\,anod} \ll P_\theta$, rezultă:

$$P_\theta = P_{O_2,\,catod} \exp\left(-\frac{4EF}{RT}\right)$$

Relația a fost stabilită de Schmalzried [50], care a arătat că parametrul P_θ poate fi determinat în condițiile unei presiuni de oxigen anodice cu cel puțin 2—3 ordine de mărime mai mică decît P_θ. Din aceste ecuații, s-a stabilit că $t_i = 0{,}50$ la o presiune de oxigen de 10^{-24} atm și la 1000°C și $t_i = 0{,}98$ la o presiune de oxigen de 10^{-18} atm și 1000°C.

Recent, s-a arătat că, în intervalul de temperatură 900—1500°K, există relația [51, 53]:

$$\log P_\theta = -\frac{60{,}5 \cdot 10^3}{T} + 19{,}5$$

și că:

$$\log P_{O_2,\,anodic} = -\frac{60{,}5 \cdot 10^3}{T} + 23{,}5$$

În concluzie, pilele $P_{O_2,\,anodic} = 10^{-24}/ZrO_2—CaO/aer$ și $P_{O_2,\,anodic} = 10^{-20}/ZrO_2—CaO/aer$ prezintă numere de transport ionic medii de 0,99 și, respectiv, 0,999, la temperatura de 1000°C. Într-o pilă de acest tip — H_2, $H_2O/ZrO_2—CaO/aer$ — conductivitatea electronică poate fi detectată numai la $P_{O_2,\,anodic} = 10^{-9,5}$ atm [54]; numerele de transport ionic (t_i) au valoarea de 0,99 și 0,50, la presiuni ale oxigenului de 10^{-13} și, respectiv, 10^{-10} atm, la temperatura de 1600°C. O pilă similară, care utilizează drept combustibil un amestec $CO—CO_2$, a arătat că $t_i = 0{,}98$ la $P_{O_2,\,anodic} = 10^{-8}$ atm [55].

4. Influența adaosurilor (sisteme ternare) asupra proprietăților electrice ale maselor oxidice din sistemul $ZrO_2—CaO$

S-au studiat diferite sisteme ternare pe bază de $ZrO_2—CaO$, al treilea component fiind MgO [56], SrO [57], Y_2O_3 [58], La_2O_3 [59], Fe_xO [60], Fe_2O_3 [61], NiO [62], TiO_2 [63], Ta [64] și CoO [65].

Adaosurile de MgO duc la scăderea conductivității, datorită distorsionării mai mici a rețelei (raza ionului Mg^{2+} este relativ mică). Adăugarea de Y_2O_3 mărește conductivitatea electroliților ceramici; în comparație cu ionii Ca^{2+}, ionii Y^{+3} din rețeaua de Zr^{4+} vor interacționa mai puțin puternic cu vacanțele anionice. Într-adevăr, electroliții de tip $ZrO_2—Y_2O_3$ au conductivități mai ridicate decît electroliții $ZrO_2—CaO—Y_2O_3$.

În sistemul $ZrO_2—CaO—MgO$, o probă care conține $ZrO_2 + 9\%$ CaO + 4% MgO prezintă o conductivitate de $7{,}4 \cdot 10^{-2}$ $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ la 1000°C [56].

Adăugarea de SrO [57] destabilizează soluțiile solide de $ZrO_2—CaO$. Oxidul de stronțiu poate dizolva cantități mari de metale de tranziție [60] (de exemplu, 12,5% Fe_xO la 1450°C).

În general, s-a constatat că prezența ionilor metalelor de tranziție contribuie la conductivitatea electronică a maselor oxidice. Adaosul de 0,8% (în greutate) V, 0,1% Fe, și 0,01% Cr, a produs apariția unei conductivități electronice de 50%, la numai 10^{-16} atm oxigen, la temperatura de 1000°C. În acest fel, proprietățile de donor ale ionilor care constituie impuritățile vor controla comportarea electrică a soluțiilor solide $ZrO_2—CaO$.

5. Mase oxidice în sistemul $ZrO_2—Y_2O_3$

În sistemul $ZrO_2—Y_2O_3$, faza de fluorină se extinde, la o temperatură de 1300°C, între 5 și 46% Y_2O_3, așa cum se vede din diagrama de fază prezentată în figura 4 [66—74].

Toate datele din literatură stabilesc că valoarea adaosului minim de Y_2O_3, necesar stabilizării complete a zirconiei, este de 7—8% [67, 73]. Existența compusului de tip pirocloric $Y_2O_3—2\,ZrO_2$ este discutabilă.

Pentru soluțiile solide $ZrO_2—10\%$ Y_2O_3, parametrii de rețea sînt cuprinși între 5,127 și 5,145 Å [66, 75—77].

Valorile cele mai ridicate ale conductivităților se înregistrează la compozițiile apropiate de limita inferioară a zonei monofazice (aproximativ 8% Y_2O_3). Efectul favorizant al adăugării de Y_2O_3 este pus în evidență de faptul că o soluție solidă cu 9% Y_2O_3 are o conductivitate de două ori mai mare decît o soluție solidă cu 12% CaO. Acest fenomen poate fi explicat prin interacțiunile mai puțin puternice cu vacanțele anionice. Energiile de activare ale soluțiilor solide de mai sus au valorile de 18 și, respectiv, 25 kcal/mol.

Reprezentarea lineară a funcției $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ într-un domeniu larg de temperatură (fig. 3), în cazul electroliților $ZrO_2—Y_2O_3$, indică existența unui singur mod de conducție, excluzînd posibilitatea existenței a două moduri competitive [68, 78]. Conductivitățile nu sînt influențate de valoarea presiunii oxigenului [78, 79].

Adaosul de 10% Y_2O_3 la zirconie are o influență deosebită asupra stabilității de volum a masei oxidice, eliminînd complet histerezisul termic al zirconiei pure.

Folosind o pilă de concentrație cu oxigen [80], N e u i m i n și P a l g u e v au determinat numerele de transport ionic și au găsit o valoare de 0,992 la o presiune de oxigen de 1 atm și într-un domeniu de temperatură cuprins între 650 și 1100°C, pentru sistemul $ZrO_2—15\%$ Y_2O_3, iar B r a y și M e r t e n [76] au arătat că numerele de transport electronic nu sînt mai mari de 0,005 și 0,011, în atmosferă oxidantă și, respectiv, reducătoare (hidrogen saturat cu vapori de apă),

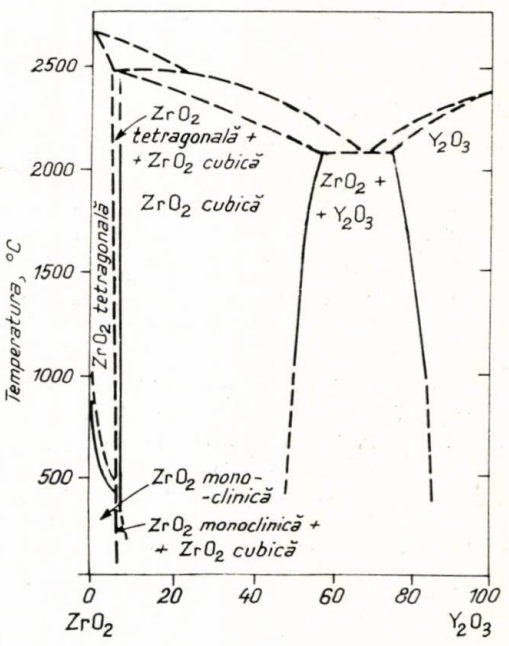


Fig. 4. Diagrama de fază în sistemul $ZrO_2—Y_2O_3$.

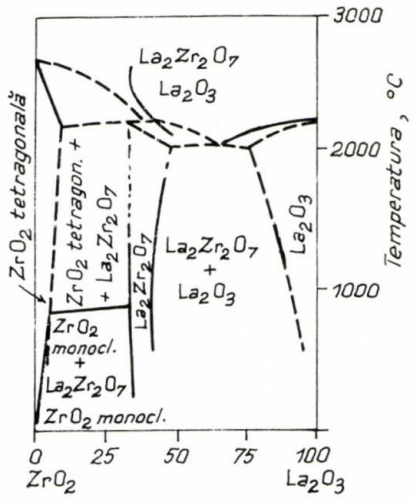


Fig. 5. Diagrama de fază în sistemul ZrO_2—La_2O_3.

într-un domeniu de temperatură cuprins între 800 și 1100°C, pentru sistemul ZrO_2—10% Y_2O_3. Valoarea lui P_θ este 10^{-25} atm la 1100°C [76]. Numărul de transport pentru ionii Y^{3+}, în raport cu ionii Zr^{4+}, nu este mai mare de $4 \cdot 10^{-9}$.

Comportarea maselor oxidice din sistemul ZrO_2—Y_2O_3 este asemănătoare cu cea a maselor oxidice din sistemul ZrO_2—CaO, componentul majoritar controlînd comportarea întregului sistem.

6. Mase oxidice în sistemele ZrO_2—oxizi ai pămînturilor rare și ZrO_2—Sc_2O_3

Diagrama de fază în sistemul ZrO_2—La_2O_3 [81] este prezentată în figura 5.

În sistem, se formează un singur compus, $La_2O_3 \cdot 2\ ZrO_2$, cu structură de tip pirocloric și temperatură de topire 2180°C. Soluțiile solide cu această compoziție au parametrul de rețea cuprins între 10,78 și 10,797 Å. S-au identificat [82—89] cîteva tipuri de soluții solide: soluție solidă cubică de tip fluorină, soluție solidă de tip pirocloric și soluție solidă hexagonală, formată ca rezultat al dizolvării ZrO_2 în La_2O_3.

La 1000°C s-au găsit [90] conductivități cuprinse între $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ și $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$, pentru conținuturi în La_2O_3 cuprinse între 15% și, respectiv, 5%. Valorile conductivității, în cazul compușilor din sistemul ZrO_2—La_2O_3, sînt mult mai mici, în comparație cu cele caracteristice maselor oxidice din sistemele ZrO_2—CaO și ZrO_2—Y_2O_3, datorită caracterului ordonat al vacanțelor cationice în structura de tip pirocloric.

Anthony și colaboratorii [90—94] au studiat proprietățile de transport ale maselor oxidice din acest sistem. Energiile de activare pentru mase de zirconie stabilizată cu 13% La_2O_3 au avut valori de 15,9, 34,6 și 54,9 kcal/mol, la temperaturi de 1200—1400°C, 1400—1525°C și, respectiv, 1525—1630°C. Conductivitățile sînt independente de valoarea presiunii oxigenului între 1 și 10^{-6} atm la 1300°C și au fost atribuite migrației cationice prin rețeaua de tip pirocloric. Electroliza a arătat că amestecul este un conductor electronic la 1300°C.

Prezența $La_2O_3 \cdot 2\ ZrO_2$ nestoichiometric, la temperaturi mai mari de 1400°C, duce la formarea unei zone de conducție de tip *n*-, proporțională cu $P_{O_2}^{-1/8}$, în timp ce emisia termoionică influențează rezultatele la temperaturi mai mari de 1525°C. Conductivitatea de tip *n*- se deplasează progresiv spre valori mai scăzute, pe măsură ce conținutul în La_2O_3 crește, fenomen atribuit unei scăderi a conductivității cationice, datorită prezenței unei concentrații mai mici de defecte în rețea, pe măsură ce compoziția se apropie de $La_2O_3 \cdot 2\ ZrO_2$.

Atît compusul stoichiometric $La_2O \cdot 2\ ZrO_2$, cît și compusul nestoichiometric, care conține La_2O_3 în exces, reprezintă conductori micști de tip *p*- și ionici, la presiuni ridicate ale oxigenului [95]. Conductivitatea atinge un maxim la un conținut de 40% La_2O_3 [95], corespunzător limitei superioare a fazei de tip pirocloric. Numerele de transport ionic sînt de numai 0,08—0,17 la temperatura de 900—1000°C și la presiunea de aproximativ 1 atm, pentru sistemul ZrO_2+ 15% La_2O_3. În general, factori cum ar fi puritatea și mărimea granulelor, metoda de preparare și presiunea oxigenului [94], afectează sensibil conductivitatea acestor mase oxidice.

Dată fiind asemănarea dintre pămînturile rare (cel puțin pînă la lutețiu, inclusiv) și ytriu — raza cationilor este aproximativ egală, sau mai mică decît raza Y^{3+} — adăugarea la zirconie a oxizilor din seria Gd_2O_3 — Lu_2O_3 are un efect asemănător adăugării de Y_2O_3 (fig. 3) [5, 7, 85, 87, 88, 97—104] Ca și zirconia pură, soluțiile solide cu adaosuri reduse de oxizi ai pămînturilor rare cristalizează în sistemul tetragonal; creșterea cantității de oxid de pămînt rar modifică parametrii de rețea, în mod continuu, raportul c/a = 1 (sistem cubic) atingîndu-se la aproximativ 7 moli %.

În seria Ce^{3+}—Gd^{3+}, datorită raportului $r_M{}^{3+}/r_{Zr}{}^{4+} > 1{,}2$, soluțiile solide cristalizează în sistemul cubic (compuși de tip pirocloric). Spre exemplu, în sistemul ZrO_2—Nd_2O_3, faza fluorină există pînă la 18% Nd_2O_3, după care se transformă continuu în structură de tip pirocloric [87, 99, 100], fază care se extinde pînă la 48% Nd_2O_3, după care sistemul trece din nou în faza de tip fluorină. Pentru sistemele ZrO_2 — Sm_2O_3 și ZrO_2—Gd_2O_2, faza de tip pirocloric se extinde între 23—43% [99, 100] și, respectiv, 29—39% [88, 99, 100].

Sistemul ZrO_2—Sc_2O_3 este interesant, datorită razei asemănătoare a ionilor Zr^{4+} și Sc^{3+}. Pentru stabilizarea completă a zirconiei, este necesar numai 6% Sc_2O_3 [66, 71, 105]. Faza fluorină se extinde pînă la 32% Sc_2O_3, la temperatura de 1750°C.

Conductivitățile ionice maxime în aceste sisteme corespund unor compoziții apropiate de limita inferioară a fazei de tip fluorină (spre exemplu, la un conținut de 14% Nd_2O_3 [106, 107]). Conținuturilor mai mari în oxizi ai pămînturilor rare, le corespund conductivități mai scăzute și energii de activare mai mari.

În structura de tip fluorină, raza liberă a golurilor, prin care ionii O^{2-} se pot mișca prin rețeaua de zirconie stabilizată, este dată de relația:

$$R_1 = \frac{a}{6} - \bar{r}_c$$

în care *a* este parametrul de rețea și $\bar{r}c$ raza medie a cationului [108]. Dat fiind că raza cationilor de pămînt rar este mai mare decît raza cationului Zr^{4+}, raza liberă (R_1) va descrește și energia de activare va crește o dată cu mărirea conținutului de oxid de pămînt rar [109].

Proprietățile de transport ale membranelor de zirconie stabilizată cu oxizi ai pămînturilor rare sînt asemănătoare cu cele ale membranelor stabilizate cu oxid de calciu și oxid de ytriu. Astfel, membranele ZrO_2 + 15% Nd_2O_3 sau ZrO_2+ 10% Yb_2O_3 prezintă numere de transport pentru oxigen de 0,93, la 750—1100°C și presiunea oxigenului de 1 atm și 0,99, la 750—1000°C și presiunea oxigenului de 10^{-10} atm. Masele oxidice zirconice, stabilizate cu 5% și 7% Nd_2O_3, sînt, practic, conductori pur ionici la 1400—1600°C și, respectiv, 750—1100°C [107].

7. Mase oxidice în sistemul ZrO_2—MgO

Soluțiile solide cubice în sistemul ZrO_2—MgO sînt stabile numai la temperaturi ridicate și se descompun în soluție solidă de zirconie tetragonală și oxid de magneziu, la temperaturi mai scăzute [110—112]. Astfel, soluțiile solide cubice sînt metastabile sub 1300—1400°C și se prepară, în general, prin coprecipitarea hidroxizilor, transformarea lor în oxizi amorfi și recristalizarea acestora [113—119].

Soluțiile solide din sistemul ZrO_2—MgO sînt conductori ionici, conductivitatea lor fiind independentă de presiunea oxigenului. Conductivitatea de tip *p*- este absentă la 1500°C [120] și 1600°C [118]; în condiții reducătoare [118], apare o conductivitate de tip n^- (astfel, într-o pilă H_2, H_2O/ZrO_2+ 12% MgO/aer, este evidentă conductivitatea de tip *n*- atunci cînd presiunea oxigenului este de 10^{-20} atm sau de 10^{-10} atm, la temperatura de 1000°C și, respectiv, 1600°C).

8. Mase oxidice în sistemele ZrO_2—Oxizi ai metalelor de tranziție

Coprecipitarea în stare amorfă a permis obținerea unor soluții solide cubice de zirconie stabilizată cu MnO, CoO, Cr_2O_3, Mn_2O_3 și Fe_2O_3 [113,114]. Soluțiile solide se descompun ușor la 1000°C și pot fi obținute din nou numai la temperaturi foarte ridicate (de exemplu, în cazul stabilizării zirconiei cu NiO, CoO sau Cr_2O_3, sînt necesare temperaturi de ordinul a 2200°C); o excepție este MnO, în care caz soluțiile solide reapar la numai 1250°C.

Adaosul de TiO_2 [121] la masele oxidice pe bază de ZrO_2—Y_2O_3, a dus la o creștere importantă a conductivității ionice și la apariția unei conductivități de tip n—, la presiuni mai ridicate ale oxigenului.

9. Utilizarea maselor zirconice stabilizate drept electrolit în pile cu combustibil de temperatură înaltă.

În anul 1937, Baur și Preiss [122] au construit prima pilă cu combustibil cu electrolit solid, pe bază de zirconie stabilizată cu oxid de ytriu.

Principiul de funcționare al pilelor cu electrolit ceramic, care funcționează la temperaturi mai mari de 1000°C, este ilustrat de reprezentarea din figura 6.

În catodul poros (5) are loc electroreducerea oxigenului din amestecul comburant (2); ionii O^{2-} sînt transportați prin electrolitul ceramic (4) spre anod (3), unde are loc electrooxidarea combustibilului (1). Pila cu electrolit ceramic funcționează ca o pilă de concentrație cu oxigen și valoarea teoretică a tensiunii electrice se poate calcula prin relația cunoscută:

$$E = \frac{R\,T}{4\,F}\,\ln\,\frac{P_{O_2,\,\text{catod}}}{P_{O_2,\,\text{anod}}}$$

Pilele de combustie cu electrolit solid sînt necorosive, simplu de construit, ușor de miniaturizat, nepretențioase din punct de vedere al catalizatorilor și au stabilitate chimică, termică și mecanică ridicată. În pile, pot fi utilizați combustibili de diferite proveniențe și fără restricții de puritate deosebite. Electroliții ceramici au conductivități destul de scăzute și, din acest motiv, este necesară funcționarea la temperaturi înalte, mai mari de 900°C.

În ultimii 10 ani, s-au efectuat o serie de cercetări asupra caracteristicilor acestor pile [31, 123—127], asupra electroliților folosiți [128], asupra materialelor utilizate pentru anod [31] și pentru catod [123, 126, 129], asupra polarizării anodice [123, 125, 129, 130] și catodice [129, 131]. Pila cu combustibil cea mai frecvent studiată a fost Pt, H_2, $H_2O/ZrO_2 + Y_2O_3$ sau CaO/O_2 sau aer, Pt.

Este preferabil să se utilizeze ca electrolit ZrO_2—Y_2O_3, din cauza conductivității sale mai ridicate și a concentrației sale mai mici în vacanțe (în acest caz, sînt necesare numai 4,1% vacanțe anionice pentru a obține un maxim de conductivitate). Un electrolit convenabil este ZrO_2—Yb_2O_3 [130, 131] și ZrO_2—Y_2O_3—MgO [132].

Combustibilii care pot fi folosiți în pile sînt: hidrogen, oxid de carbon [125, 128, 133] sau amestecurile lor [125], hidrocarburi (în mod obișnuit amestecate cu bioxid de carbon și apă) [31, 123, 124, 134, 135].

S-a încercat înlocuirea catalizatorilor de platină cu alte metale mai ieftine. Pentru anod, s-au utilizat: cărbune [31, 128], oxizi de nichel [128, 130, 131], uraniu, ceriu sau prazeodim, amestecați cu ZrO_2 [128], TiO_{2-x}, ZrO_2 + NiO, CeO_2 + ThO_2, U (Zr, Y) O_x [132]. Materialele folosite pentru catod, care trebuie să reziste în condiții severe de oxidare, pot fi: Ag [31, 128, 130, 132], SnO_2 (+ Sb) [129], In_2O_3 (+ Sn, Sb) [129], 0,95 ZnO—0,05 ZrO_2, 0,97 ZnO—0,03 Al_2O_3, precum și oxid de ceriu sau prazeodim amestecat cu ZrO_2 [128].

În timpul funcționării, la anod au loc o serie de procese: difuzia gazului, adsorbția combustibilului, descărcarea O^{2-} migrat, transportul oxigenului spre zona de reacție, reacția dintre oxigenul migrat și combustibilul adsorbit și desorbția produșilor de reacție formați. Este evident că, dacă există faze mai lente, apar polarizări de activare sau de concentrație. Pentru o pilă, care folosește drept combustibil hidrogen, polarizarea (excluzînd polarizarea de rezistență ohmică) este deosebit de redusă la temperatura de 800—1000°C [123—125, 136, 137]. Situații similare s-au întîlnit și în cazul utilizării hidrocarburilor, probabil datorită faptului că reacțiile de la electrod duc la formarea hidrogenului. Polarizări mai însemnate s-au observat atunci cînd a fost utilizat, drept combustibil, oxidul de carbon [31, 125], dar acestea au fost reduse simțitor prin introducerea în curentul de gaz combustibil a 3—5% vapori de apă [125].

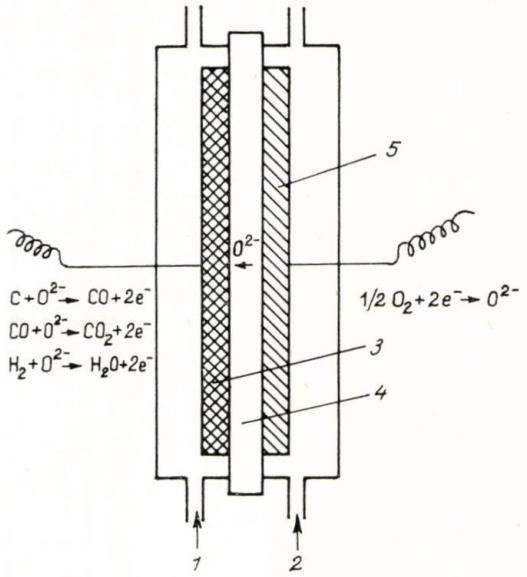


Fig. 6. Schema de principiu a unei pile de combustie electrolit solid (zirconie stabilizată).

1 — intrare combustibil, *2* — intrare comburant, *3* — anod, *4* — electrolit solid (zirconie stabilizată cu oxid de calciu sau cu oxid de ytriu), *5* — catod.

S-a studiat polarizarea electrozilor de platină în contact cu electroliți pe bază de zirconie stabilizată, atît în atmosferă de amestec CO—CO_2 [138—141], cît și în atmosferă de oxigen [138]. S-a constatat că descreșterea raportului CO/CO_2 duce la reducerea polarizării [125, 139]. Polarizarea este neglijabilă la catod [131, 138, 142], chiar și la densități de curent de 200 mA/cm² la 800° [131] și de 750 mA/cm² la 1000°C.

10. Concluzii

1. Masele oxidice pe bază de zirconie stabilizată, neconductive la temperaturi joase, dar care devin conductori la o energie de activare relativ redusă, pot fi utilizate ca electroliți în pile cu combustibil ce lucrează la temperatură mai mare de 1000°C.

2. Electroliții oxidici eficienți sînt constituiți din oxizi ai metalelor din grupa IVb (ZrO_2, HfO_2, CeO_2, ThO_2), stabilizați cu adaosuri de oxizi ai metalelor alcalino-pămîntoase sau ai pămînturilor rare, precum și de Sc_2O_3 sau Y_2O_3.

3. Conductivitatea maselor oxidice este de natură electronică, în cazul zirconiei pure și de natură ionică, în cazul zirconiei stabilizate. Conductivitatea este legată de existența unor defecte în rețeaua cristalină a masei oxidice, create prin agitație termică sau prin prezența unor impurități.

4. Conductivitatea maselor oxidice de zirconie stabilizată cu oxid de calciu sau cu oxid de ytriu este în cea mai mare măsură de natură ionică, numărul de transport prin ioni atingînd 99%.

5. Dintre masele oxidice utilizate drept electrolit în pile cu combustibil, cele mai bune performanțe s-au obținut folosind zirconie stabilizată cu oxid de ytriu, deoarece acest sistem prezintă, comparativ, conductivitatea cea mai ridicată.

6. Pilele de combustie cu electrolit solid (zirconie stabilizată) sînt necorosive, simplu de construit, ușor de miniaturizat, nepretențioase din punct de vedere al catalizatorilor și au o bună stabilitate chimică, termică și mecanică.

7. Importanța acestui tip de pile constă în faptul că realizează conversia directă în energie electrică a energiei chimice a unor combustibili de diferite proveniențe și fără restricții de puritate: amestecuri gazoase cu conținut de hidrogen și oxid de carbon, amestecuri de hidrocarburi, bioxid de carbon și apă, precum și gaze industriale.

Bibliografie

1. Marchidan, D. I. şi Matei, S. Lucrările I-ei Conf. de chimia şi tehnologia silicaţilor tehnici şi compuşilor oxidici, Braşov, 1972, **I**, p. 205.
2. Ruff, O. şi Ebert, F. Z. anorg. Chem., **180**, 1929, p. 19.
3. Dietzel, A. şi Tober, H. Ber. dtsch. Keram. Ges., **30**, 1953, p. 47, 71.
4. Stöcker, J., Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 78.
5. Stöcker, J., Ann. Chim. (France), **5**, 1960, p. 1 459.
6. Stöcker, J., Collongues, R. şi Moser, M. Silicates Ind., **23**, 1958, p. 67.
7. Lefevre, J. Ann. Chim. (France), **8**, 1963, p. 117.
8. Mazdyasni, K. S., Linch, C. T. şi Smith, J. S. J. Am. Ceram. Soc., **48**, 1965, p. 372.
9. Mazdyasni, K. S., Linch, C. T. şi Smith, J. S. J. Am. Ceram. Soc., **50**, 1967, p. 532.
10. Michel, D., Perez y Jorba, M. şi Collongues, R. Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **266**, 1968, p. 1 602.
11. Trombe, F. şi Föex, M. Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **236**, 1953, p. 1 783.
12. Rabenau, A. Z. anorg. Chem., **288**, 1956, p. 221.
13. Cocco, A. Chimica e Industria, **41**, 1959, p. 882.
14. Tien, T. Y. şi Subbarao, E. C. J. Chem. Phys., **39**, 1963, p. 1 041.
15. Barbariol, J., Ann. Chim. (Italia), **55**, 1965, p. 321.
16. Garvie, R. C., J. Am. Ceram. Soc., **51**, 1968, p. 553.
17. Dixo, J. M., J. Electrochem. Soc., **110**, 1963, p. 276.
18. Delamarre, C., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **261**, 1965, p. 5 128.
19. Schweitzer, H., Z. angew. Chem., **44**, 1931, p. 151.
20. Kiukkola, K. şi Wagner, C. J. Electrochem. Soc., **104**, 1957, p. 379.
21. Pappis, J. şi Kingery, W. D. J. Am. Ceram. Soc., **44**, 1961, p. 459.
22. Weissbart, J. şi Ruka, R., J. Electrochem. Soc., **109**, 1962, p. 723.
23. Vest, R. W., Tallan, N. M. şi Tripp, W. C., J. Am. Ceram. Soc., **47**, 1964, p. 635.
24. Guillot, A. şi Anthony, A. M., Rev. Hautes Temp. et Refract., **1**, 1964, p. 325.
25. Anthony, A. M., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **260**, 1965, p. 1 936.
26. Collongues, R., Lefevre, J. şi Perez y Jorba, M., Bull. Soc. chim. France, 1962, p. 149.
27. Perez y Jorba, M., Fayard, M. şi Collongues, R., Bull. Soc. chim. France, 1962, p. 155.
28. Schmalzreid, H., Z. Elektrochem., **66**, 1962, p. 572.
29. Diness, A. M. şi Roy, R., Solid State Commun., **3**, 1965, p. 123.
30. Johansen, H. A. şi Cleary, J. G., J. Electrochem. Soc., **111**, 1964, p. 100.
31. White, D. W., Rev. Energ. Primaire, **2**, 1966, p. 10.
32. Carter, R. E. şi Roth, W. L. „Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems", ed. Alcock, C.B., Inst. of Mining and Metallurgy, London, 1968, p. 125.
33. Tien, T. Y., J. Appl. Phys., **35**, 1964, p. 22.
34. Cocco, A. şi Danelon, M., Ann. Chim. (Italia), **55**, 1965, p. 1 313.
35. Subbarao, E. C. şi Sutter, P. H., J. Phys. Chem. Solids, **25**, 1964, p. 148.
36. Moebius, H. H., Silikattechnik, **17**, 1966, p. 358.
37. Tien, T. Y., J. Am. Ceram. Soc., **47**, 1964, p. 430.
38. Wachtman, J. B. şi Corwin, W. C., J. Res. Nat. Bur. Stand., **69A**, 1965, p. 457.
39. Wagner, C., Naturwiss., **31**, 1943, p. 265.
40. Rhodes, W. H. şi Carter, R. E., J. Am. Ceram. Soc., **49**, 1966, p. 244.
41. Simpson, L. A. şi Carter, R. E., J. Am. Ceram. Soc., **49**, 1966, p. 139.
42. Moebius, H. H., Witzmann, H. şi Gerlach, D., Z. Chem. **4**, 1964, p. 154.
43. Smith, A. W., Meszaros, F. W. şi Amata, C. D., J. Am. Ceram. Soc., **49**, 1966, p. 240.
44. Ullmann, H., Z. phys. Chem. (Leipzig), **237**, 1968, p. 71.
45. Heyne, L. „Mass Transport in Oxides", ed. Wachtman, J.B. şi Franklin, A.D., Nat. Bur. Stand. Special Publ. 296, U.S. Govt. Printing Office, Washington D.C., 1968, p. 149.
46. Patterson, J. W., Bogren, E. C. şi Rapp, R. A., J. Electrochem. Soc., **114**, 1967, p. 752.
47. Weissbart, J. şi Ruka, R., J. Electrochem. Soc., **108**, 1961, p. 167.
48. Ullmann, H., Z. Chem., **7**, 1967, p. 65.
49. Wagner, C., Z. phys. Chem., **B21**, 1933, p. 25.
50. Hartung, R. şi Moebius, H. H., Z. Chem., **9**, 1969, p. 197.
51. Tretyakov, Y. D., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mater., **2**, 1966, p. 432, 501.
52. Vecher, A. A. şi Vecher, D. V., Zhur. fiz. Khim., **41**, 1967, p. 1 288.
53. Tretyakov, Y. D. şi Muan, A., J. Electrochem. Soc., **116**, 1969, p. 331.
54. Fischer, W. A. şi Janke, D., Arch. Eisenhuettenw., **39**, 1968, p. 89.
55. Pargeter, J. K., J. Metals, **20**, 1968, p. 27.
56. Palguev, D. F., Neuimin, A. D. şi Strekalovskii, V. N. „Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes", **VI**, ed. Baraboshkin, A.N., Consultants Bureau, New York, 1968, p. 121.
57. Tarnopolskaya, R. A., Gulko, N. V. şi Gavrish, A. M., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **180**, 1968, p. 1 176.
58. Strickler, D. W. şi Carlson, W. G., J. Am. Ceram. Soc., **47**, 1964, p. 122.
59. Schromek, N., Ann. Chim. (Italia), **53**, 1963, p. 1560.
60. Fischer, W. A. şi Hoffmann, A., Arch. Eisenhuettenw., **28**, 1957, p. 771.
61. Hoffmann, A. şi Fischer, W. A., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **35**, 1962, p. 95.
62. Neuimin, A. D., Palguev, S. F., Strekalovskii, V. N. şi Burov, G. V., „Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes", **II**, ed. Smirnov, M.V., Consultants Bureau, New York, 1964, p. 66.
63. Cocco, A. şi Danelon, M., Ann. Chim. (Italia), **55**, 1965, p. 1 330.
64. Buyers, A. G. J. Am Ceram. Soc., **48**, 1965, p. 122
65. Becherescu, D. şi Ivan, E. Lucrările I-ei Conf. de Chimia şi tehnologia silicaţilor tehnici şi compuşilor oxidici, Braşov, 1972, **I**, p. 10.
66. Duvez, P., Brown, F. H. şi Oddel, F., J. Electrochem. Soc. **98**, 1951, p. 356.
67. Fan, F. K., Kuznețov, A. K. şi Keller, E. K. Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk, 1963, 651.
68. Ezerskii, M. L., Kozlova, I. I., Popilski, R. Y. şi Demonis, I. M., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mater., **4**, 1968, p. 1 599.
69. Keller, E. K. şi Andreieva, A. D. Ogneupory, **28**, 1963, p. 224.
70. Strekalovskii, V. N., Besonov, A. F., Ustyanțev, V. M. şi Burov, G. V., „Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes", **III**, ed. Baraboshkin, A.N., Consultants Bureau, New York, 1966, p. 111.
71. Strickler, D. W. şi Carlson, W. G., J. Am. Ceram. Soc., **48**, 1965, p. 286.
72. Mazdiyasni, K. S., Linch, C. T. şi Smith, J. E., J. Am. Ceram. Soc., **50**, 1967, p. 532.
73. Smith, D. K., J. Am. Ceram. Soc., **49**, 1966, p. 625.
74. Schusterius, C. şi Padurov, N. N., Ber. dtsch. Keram. Ges., **30**, 1953, p. 235.
75. Hund, F., Z. Elektrochem. **55**, 1951, p 363.
76. Bray, D. T. şi Merten, U., J. Electrochem. Soc., **111**, 1964, p. 447.
77. Baurlee, J. E. şi Hrizo, J., J. Phys. Chem. Solids, **30**, 1969, p. 565.
78. Anthony, A. M., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **260**, 1965, p. 1936.
79. Loup, J. P., Mihailovic, Z. şi Morvan, P. Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **261**, 1965, p. 109.
80. Neuimin, D. A. şi Palguev, F. S., Trans. Inst. Elektrokhim. Khim. Akad. Nauk S.S.S.R., Ural. Filial, **5**, 1964, p. 145; Chem. Abstr., **62**, 1965, 8472e.
81. Perez y Jorba, M., Ann. Chim. (Italia), **7**, 1479 (1962).
82. Trombe, F. şi Foex, M. Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **233**, 1951. p. 254.
83. Brown, F. H. şi Duvez, P., J. Am. Ceram. Soc., **38**, 1955, p. 95.
84. Roth, R. S., J. Res. Nat. Bur. Stand., **56**, 1956, p. 17.
85. Perez y Jorba, N., Collongues, R. şi Lefevre, J., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **249**, 1959, p. 1237.
86. Perez y Jorba, M. şi Collongues, R., Bull. Soc. chim. France, 1959, p. 1 967.
87. Lefevre, J., Perez y Jorba, M. şi Collongues, R., Bull. Soc. chim. France, 1959, p. 1969.
88. Collongues, R., Perez y Jorba, M. şi Lefevre, J., Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 70.
89. Casey, J. J., Katz, L. şi Orr, W. C. J. Am. Ceram. Soc., **77**, 1953, p. 2 187.
90. Anthony, A. M., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **256**, 1963, p. 5 130
91. Anthony, A. M., Ind. Ceram., **532**, 1961, p. 298.
92. Anthony, A. M. şi Renon, J., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **256**, 1963, p. 1 718.
93. Anthony, A. M., Cabannes, F. şi Renon, J., Ann. Physique, **9**, 1964, p. 1.
94. Anthony, A. M., Bull. Soc. France Ceram., **19 3**, p. 55.
95. Volcenkova, Z. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mater., **4**, 1968, p. 1 975.
96. Lefevre, J., Collongues, R. şi Leprince Ringuet, F., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **253**, 1961, p. 1 334.
97. Lefevre, J., Collongues, R. şi Perez y Jorba, M., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **249**, 1959, p. 2 329.
98. Perez y Jorba, M., Queyroux, F. şi Collongues, F., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **253**, 1961, p. 670.
99. Perez y Jorba, M., Ann. Chim. (France), **7**, 1962, p. 469.
100. Collongues, R., Lefevre, J. şi Perez y Jorba, M., Bull. Soc. chim. France, 1962, p. 149.
101. Perez y Jorba, M., Fayllard, M. şi Collongues, R., Bull. Soc. chim. France, 1962, p. 155.
102. Rouanet, A., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **266**, 1968, p. 1 230.
103. Rouanet, A. şi Föex, M., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **267**, 1968, p. 873.
104. Rouanet, A. şi Föex, M., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **267**, 1968, p. 1 581.
105. Moebius, H. H., Witzmann, H. W. şi Zimmer, F., Z. Chem., **4**, 1964, p. 194.
106. Tannenberger, H., Schachner, H. şi Kovacs, P., Rev. Energ. Primaire, **2**, 1966, p. 19.
107. Guillou, M. Rev. Gén. Elec., **76**, 1967, p. 58.
108. Moebius, H. H., Z. Chem., **2**, 1962, p. 100.
109. Peters, H. şi Radeko, K. H., Monatsber. dtsch. Akad. Wiss., Berlin, **10**, 1968, p. 53.
110. Ebert, F. şi Cohn, E., Z. anorg. Chem. **213**, 1933, p. 321.
111. Viechnicki, D. şi Stubican, V. S., Nature, **206**, 1965, p. 1 251.
112. Grain, K. F., J. Am. Ceram. Soc., **50**, 1967, p. 288.
113. Stöcker, J. şi Collongues, R., Compt. rend. Acad. Sci, Paris, **245**, 1957, p. 695.
114. Collongues, R. şi Stöcker, J., Compt. rend. Acad. Şci. Paris, **246**, 1958, p. 3 641.
115. Livage, J., Cabane, J. şi Mazieres, C., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **259**, 1964, p. 1 337.
116. Therasse, M. şi Montel, G., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **268**, 1969, p. 495.
117. Smoot, T. V. şi Ryan, J. R., J. Am. Ceram. Soc., **46**, 1963, p. 597.
118. Moebius, H. H., Z. phys. Chem. (Leipzig), **233**, 1966, p. 425.
119. Tarnopolskaya, R. A., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **170**, 1966, p. 1 140.
120. Baker, R. şi West, J. M., J. Iron Steel Inst., London, **204**, 1966, p. 212.
121. Steele, B. C. H., Powell, B. E. şi Moody, P., Proc. Brit. Ceram. Soc., **10**, 1968, p. 87.
122. Baur, C. şi Preiss, H., Z. Elektrochem., **43**, 1937, p. 727.
123. Binder, H., Koehling, A. şi Krupp, H., Electrochim. Acta, **8**, 1963, p. 781.
124. Weissbart, J. şi Ruka, R., Rev. Sci. Instrum., **32**, 1961, p. 593.

125. Archer, D. H. şi Elikan, L., „Hydrocarbon Fuel Cell Technology", ed. Baker, B.S., Academic Press, New York—London, 1965, p. 51.
126. Tedmon, C. S., Spacil, H. S. şi Mitoff, S. P., J. Electrochem. Soc., **116**, 1969, p. 1170.
127. Besson, J., Deportes, C. şi Darcy, M., Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **251**, 1960, p. 1 630.
128. Moebius, H. H. şi Rohland, B., Rev. Energ. Primaire, **2**, 1966, p. 27.
129. Sverdrup, E. F., Archer, D. H. şi Glasser, A. D., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr., **11**, 1967, p. 229.
130. Schachner, H. şi Tannenberger, H., Rev. Energ. Primaire, **2**, 1966, p. 49.
131. Tannenberger, H. şi Siegert, H., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prepr., **11**, 1967, p. 197.
132. Rohland, R. şi Moebius, H. H., Naturwiss., 55, 1968, p. 227.
133. Archer, D. H., Sverdrup, E. F. şi Zahradnik, R. L., Chem. Eng. Progr., **60**, 1964, p. 64.
134. Schultz, E. B., Vorres, K. S. şi Linden, H. R., Am Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prepr., **6**, 1961, p. 19.
135. Lwov, A. L. şi Guşkina, E. N., Elektrokhimiya, **3**, 1967, p. 689.
136. Archer, D. H., Sverdrup, E. F. şi English, W. A., Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prepr., **7**, 1963, p. 185.
137. Singman, D., J. Electrochem. Soc., **113**, 1966, p. 502.
138. Neuimin, A. D., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **141**, 1961, p. 402.
139. Karpachev, S. V., Filyaev, A. T. şi Palguev, S. F., Electrochim. Acta, **9**, 1964, p. 1 681.
140. Glumov, M. V., Neuimin, A. T. şi Palguev, S. F., Elektrokhimiya, **4**, 1968, p. 1 234.
141. Karpachev, S. V. şi Ovkhinnikov, Y. M. Elektrokhimiya, **5**, 1969, p. 200.
142. Sverdrup, F. S., Archer, D. H., Alles, J. J. şi Glasser, A. D. „Hydrocarbon Fuel Cell Technology", ed. Baker, B.S., Academic Press, New York—London, 1965, p. 311.

□ □ □

Realizări în industria chimică din R. S. Cehoslovacă

DEZVOLTAREA PRODUCŢIEI DE COLORANŢI ORGANICI

Începuturile producţiei industriale de coloranţi organici pe teritoriul R.S.C. se plasează în primii ani ai secolului al XX-lea. De importanţă hotărîtoare au fost, în acea vreme, doi factori, şi anume, existenţa unei industrii consumatoare, puternic dezvoltate, de textile, pielărie şi hîrtie şi, în al doilea rînd, situaţia favorabilă a resurselor de materii prime pentru fabricarea acestor coloranţi, adică a gudroanelor de huilă şi a derivaţilor obţinuţi din acestea — benzenul, naftalina şi antracenul.

Ca urmare, în pofida presiunilor exercitate de concernele străine şi de politica lor comercială, producţia de coloranţi în uzinele Uniunii pentru producţia chimică şi metalurgică, Ústínad Labem, a reuşit să-şi afirme existenţa. Pînă în anul 1914, întreaga producţie a fost concentrată în fabrica din Ustí nad Labem, unde, alături de producţia de negru de sulf şi de alizarină, s-au pus bazele fabricării coloranţilor azoici din seria de bază.

Producţia cehoslovacă de coloranţi a suferit schimbări radicale în anul 1934, cînd noua conducere tehnică cehoslovacă a Uniunii a reuşit să construiască noi unităţi mari, pe o bază ştiinţifică solidă. Cu această ocazie, au fost realizate instalaţii pentru fabricarea betanaftolului şi a intermediarilor organici pentru coloranţii azoici, a acizilor BON, noi instalaţii pentru fabricarea diferitelor tipuri de negru de sulf şi coloranţi policromi, coloranţi antrachinonici acizi, coloranţi de cadă albaştri, naftoli, coloranţi azoici şi o modernă instalaţie pentru amestecuri. Încă din acea vreme, o parte din producţia de coloranţi mergea la export, în special în Ungaria, România, Iugoslavia, Bulgaria, Suedia şi India. Acest avînt promiţător al industriei cehoslovace de coloranţi a fost frînat prin izbucnirea celui de al doilea război mondial. Pierderea uzinelor de la Ústí nad Labem a determinat conducerea Uniunii să construiască o nouă fabrică, în primul rînd pentru producţia de coloranţi şi produse organice, la Rybitvi lîngă Pardubice. Producţia acestei fabrici a început în anul 1940 şi s-a desfăşurat concomitent cu activitatea de construcţie, care a continuat în ritm lent, pînă la sfîrşitul războiului.

După terminarea războiului, s-a înregistrat o dezvoltare remarcabilă a producţiei de coloranţi organici. În primul an, au fost înlăturate daunele aduse instalaţiilor din Usti nad Labem în timpul războiului şi s-au încheiat lucrările de construcţie la fabrica din Rybitvi. În decursul următorilor doi ani, s-a reuşit să se extindă sortimentul, relativ restrîns, cu o serie de mărci importante din clasa coloranţilor substantivi rezistenţi la lumină şi să se dezvolte o nouă grupă de coloranţi chelatici (cu raportul 1 : 1), sub denumirea de coloranţi Cromolan.

În perioada 1954—1960, s-a desfăşurat o nouă etapă de dezvoltare a producţiei de coloranţi organici. Alături de lărgirea sortimentului din clasele tehnologice existente, în special din cea a coloranţilor de cadă (în afară de nuanţele de albastru tradiţionale sînt disponibile astăzi în 25 de mărci selectate), s-a procedat la dezvoltarea coloranţilor acizi chelatici (în raportul 1 : 1), sub denumirea de coloranţi Ostalan şi a pigmenţilor organici. Astfel, s-a încheiat în linii mari, perioada de circa 60 de ani de edificare a industriei de coloranţi din Cehoslovacia, cu privire la sortimentele clasice. În următorii ani, s-a trecut, în principal, la dezvoltarea grupelor moderne de coloranţi atît în vederea extinderii sortimentului, cît şi sub aspectul intereselor de export pe termen lung.

Producţia de coloranţi organici s-a dezvoltat în R. S. Cehoslovacă, după cum urmează:

Anul	t
1937	1,700
1953	3,020
1958	4,515
1961	5,584
1965	8,382
1970	10,000
1972	11,000

Dezvoltarea în continuare a coloranţilor organici, justificată prin poziţia actuală a acestei producţii în R. S. Cehoslovacă, este justificată şi sub aspectul creşterii sistematice a acestei producţii pe plan mondial, care se cifrează la peste 5% anual. Caracterul dinamic al acestei dezvoltări în R. S. Cehoslovacă se desprinde şi din comparaţia cu producătorii principali din Europa Occidentală.

Producţia de coloranţi organici este realizată în Cehoslovacia, în două întreprinderi: Uzinele chimice din Boemia de est Synthesia, IS, Pardubice şi Uniunea pentru producţia chimică şi metalurgică, întreprindere de stat, Ustí nad Labem. Ambele întreprinderi aparţin Trustului Unichem, Pardubice. Din aceeaşi organizaţie face parte şi Asociaţia pentru desfacerea coloranţilor din gudroane, Praga, care, ca organizaţie exclusiv comercială, se ocupă de desfacerea tuturor coloranţilor organici şi de serviciile de avizare tehnică.

Volumul actual al producţiei de coloranţi organici din Cehoslovacia şi liniile de dezvoltare ale acesteia în viitor pot fi ilustrate, pe scurt, prin următoarele:

Coloranţi direcţi; dezvoltarea acestei grupe de coloranţi este, practic încheiată, iar sortimentul a fost redus ca de altfel şi în alte ţări, renunţîndu-se la produsele pe bază de benzidină, din motive de protecţie a sănătăţii.

Coloranţi saturn (direcţi, rezistenţi la lumină); grupă ce cuprinde un sortiment bogat, dar dezvoltarea ei nu este încheiată, cu toate că şi aici s-a renunţat la produsele pe bază de benzidină.

Coloranţi azoici (coloranţi de diazotare), coloranţi Rybantin (coloranţi direcţi speciali); aceste două grupe se rezumă la cîteva mărci şi nu se prevede dezvoltarea lor.

Coloranţi de sulf; producţia acestor coloranţi a fost sensibil restrînsă şi se contează pe restrîngerea ei în continuare.

Coloranţi Ostanthren (coloranţi de cadă); această grupă este în continuă dezvoltare şi se contează, şi pentru viitor, pe introducerea de noi tipuri. Aceşti coloranţi se fabrică în diferite forme, inclusiv în formă fin dispersată.

Uitazoli şi amine (coloranţi de developare în ghiaţă şi developanţi); dezvoltarea acestor coloranţi se poate considera încheiată şi nu se contează pe o dezvoltare calitativă în continuare.

Coloranți acizi. Această clasă cuprinde un sortiment foarte bogat, care va fi dezvoltat în continuare, în special în ceea ce privește mărcile de calitate superioară;

Coloranți Chromolan (coloranți complexonici, acizi, 1 : 1) sortimentul cehoslovac cuprinde practic toate produsele importante din această grupă, la care se vor adăuga, în viitor, puține mărci.

Coloranți Ostalan (coloranți complexonici acizi 1 : 2), cu toate că această clasă de coloranți cuprinde un bogat sortiment, dezvoltarea ei nu este încheiată nici sub aspectul creșterii producției în seria existentă și nici sub cel al introducerii de noi mărci.

Coloranți Alizarinohran (coloranți de mordansare); dezvoltarea acestor coloranți este, practic, încheiată și este posibilă o creștere a producției în seria existentă de nuanțe negre.

Coloranți Ostazin (coloranți reactivi); această grupă se află într-o etapă de dezvoltare furtunoasă atît sub aspectul volumului de producție, cît și sub cel al sortimentului. Se contează pe o îmbogățire a paletei atît pentru uzul în imprimerii, cît și pentru uzul în vopsitorii.

Coloranți Ostacen (coloranți de dispersie); și această grupă de coloranți se află într-o dezvoltare continuă, iar sortimentul va fi lărgit pentru aplicații la toate fibrele sintetice.

Coloranți de pielărie; dezvoltarea acestei grupe este, practic, încheiată; ea este supusă unor restructurări sub aspectul sistării producției mărcilor pe bază de benzidină și înlocuirii lor cu alte mărci.

Coloranți Versal (pigmenți organici); această grupă este una din cele mai importante și producția ei va fi extinsă atît sub aspectul sortimentului clasic, cît și sub cel al mărcilor noi.

Produse optice de albire; și această grupă se află într-o fază de dezvoltare impetuoasă și care va continua în multiple direcții.

În afară de aceste grupe de coloranți, sortimentul de coloranți cehoslovaci cuprinde și alte produse, mai puțin importante, cum sînt coloranții bazici, nigrosinele, coloranții pentru aluminiu, coloranții pentru produsele alimentare și coloranții pentru vopsirea lemnului.

Exportul de coloranți al Cehoslovaciei, factor important al integrării internaționale

Exportul de coloranți al Cehoslovaciei este în continuă creștere. Evoluția exportului de coloranți, în ultimul deceniu, în comparație cu volumul total de producție, a fost următoarea:

Anul	Producția totală, t	din care: export, t	Pondere, %
1960	5 400	1 951	36
1965	8 000	3 927	47
1970	10 000	5 414	54
1971	10 500	6 300	60

Importanță prezintă nu numai creșterea cantitativă a exporturilor, ci și tendința sistematică spre exportul unor grupe mai valoroase, sub aspect tehnic și calitativ, care contribuie la creșterea prețului mediu pe kilogramul de colorant exportat. Coloranții cehoslovaci se exportă cu prioritate în țările socialiste și, în cantitate mai mică, în țările capitaliste și în curs de dezvoltare. În exportul spre țările socialiste, joacă un rol important organizația de specialitate Interchim, care reunește toate țările membre ale CAER și care se ocupă de producția, exportul și importul coloranților organici, în vederea realizării integrării socialiste. Mulțumită activității acestei organizații au fost încheiate numeroase acorduri, care asigură desfacerea pe termen lung a coloranților cehoslovaci în țările membre ale acesteia. Acordurile încheiate garantează exportul coloranților cehoslovaci în viitor (la un nivel de cel puțin 80% față de exportul preliminat), în următoarele țări, în ordinea valorii exporturilor: U.R.S.S., R.P.U., R.D.G., R.P.B., R.S.R. Un rol important îl vor juca și alte țări, cum sînt: R.P.D. Coreeană, R. P. Albania și Cuba.

Cu toate că coloranții organici vor fi exportați, în primul rînd, în țările socialiste, există posibilități de colaborare mai intensă cu țările capitaliste. Exportul în țările capitaliste s-a caracterizat, în ultimii ani, printr-o tendință de continuă creștere și a crescut în perioada 1965—1975, cu mai mult de două ori. Printre principalii parteneri din Europa, se numără: Italia, Belgia, Olanda, Marea Britanie, Austria, Elveția, R. F. Germania, Portugalia; partenerii din Asia sînt: Pakistanul, R. P. Bangladeș, Iranul și Tailanda; din Africa: R. A. Egipt, iar din America: Brazilia și Argentina.

În viitor, este de așteptat o intensificare a colaborării, în special, cu statele europene, pentru care au fost create, în ultimii ani, toate premizele, nu numai sub aspectul relațiilor cu consumatorii direcți, ci și al relațiilor cu alte firme producătoare de coloranți.

NOI PREPARATE CEHOSLOVACE ÎN FARMACOTERAPIA UMANĂ ȘI VETERINARĂ

În acord cu ritmul de dezvoltare pe plan mondial, industria farmaceutică cehoslovacă și-a dezvoltat un sistem de cercetare vast, ramificat, pentru domeniul medicamente umane și veterinare. Activitatea de cercetare, dezvoltare și elaborare a tehnologiei de obținere a noilor medicamente a fost concentrată în patru institute specializate de cercetare, în centrele de cercetare și laboratoarele trustului SPOFA și vine în sprijinul programului de producție al acestui trust. Producția de medicamente este concentrată astăzi într-un număr de 13 întreprinderi. Cercetările în domeniul produselor de uz veterinar sînt orientate spre satisfacerea necesarului prezent și viitor pe tărîmul profilaxiei și terapiei zootehnice de masă, spre dezvoltarea furajelor medicamentoase și modernizarea formelor medicamentoase. Cercetarea în domeniul farmaceuticii veterinare contribuie, prin activitatea sa, și la dezvoltarea raselor celor mai economice de animale, prin studiul biofactorilor care contribuie la îmbunătățirea stării de sănătate și la stimularea creșterii animalelor.

Contribuția practică a cercetării farmaceutice pe tărîmul medicinei umane s-a concretizat prin introducerea unei întregi serii de preparate moderne în principalele domenii.

Pe tărîmul substanțelor cu acțiune antihistaminică, au fost introduse în fabricație cîteva noi produse originale (Alfadryl-mefen-hidramin-clorură, Bromadryl — mebrofenhidraminclorură, Medrin — mebrofen-hidrinat). Pentru terapia parenterală a stărilor alergice acute cu etiologie diferită, s-a introdus pe piață preparatul combinat Methiaden— Calcium. SPOFA a mai adus în terapie un alt preparat original cehoslovac, denumit Dithiaden, cu un efect antihistaminic intensiv și relativ selectiv.

De grupa amintită este strîns legată grupa de substanțe cu efect psihotrop. Această grupă, bogat înzestrată cu antidepresive și neuroleptice, a fost extinsă în ultimii ani cu două alte preparate originale, create de cercetarea cehoslovacă, și anume, cu anxioliticul din grupa tirmolepticelor triciclinice, denumit Prothiaden și neurolepticul din seria derivaților dibenz-o(b,f)-tienici, denumit Octoclothepin (Clothepin). Grupa de substanțe cu efect antiflogistic a fost reprezentată pînă acum printr-un singur preparat cehoslovac original din grupa derivaților difenilidioxipirazolidinici, și anume, prin produsul Ketazon (Kebuzon — Ketonphenybutazon), pus la dispoziție, în formă peroralâ și parenterală. Acest preparat a fost valorificat sub formă de licență și pe piața externă. În prezent, această grupă s-a îmbogățit cu o nouă substanță, cea mai eficace din serie, care a fost introdusă în terapie, în Cehoslovacia, sub denumirea de Trimethazon. După cercetări îndelungate în domeniul citostaticelor, s-a trecut la producția unui produs original, un derivat alb — al mercaptopurinei, cu denumirea Cytogran. În ultimii ani, a mai fost introdus în terapie un derivat al acidului bromacrilic cu marca Cytembena, pentru terapia parenterală a tumorilor maligne genitale. În prezent, sînt în curs, cu rezultate extrem de promițătoare, verificările chimice ale acestui preparat în alte indicații, de exemplu în carcinomul traectului intestinal, carcinomul aparatului locomotor (al oaselor) și ca imunosupresiv, în bolile reumatice. În sectorul de cercetare al hormonilor steroizi, în special al gestagenelor, s-a trecut la producția gestagenului sintetic. Un obiect de studiu continuu este și grupa alcaloizilor din secară. Ea a fost îmbogățită, în ultima vreme, cu derivați ai acizilor liserginic, izoliserginic, ergolinic și izoergolinic.

SPOFA a introdus în terapie și un preparat cu acțiune antiserotoninică, denumit Lysenyl.

În cadrul programului de cercetare pe termen lung, în domeniul farmacoterapiei se lucrează și la o serie de probleme speciale. Sînt în curs de dezvoltare noi dezinfectanți pentru căile urinare, pe baza sulfamidelor cehoslovace, cu acțiune protrahantă. Se caută noi citostatice din grupa antimetabolitică a componentelor purinice și pirimidinice ale acizilor nucleici și substanțe din grupa derivaților acidului cromacrilic.

În grupa de substanțe cu acțiune asupra sistemului circulator, se contează pe introducerea în terapie a unui betalitic cehoslovac original, a unor noi tipuri de preparate hipotensive și a unor substanțe cu acțiune de combatere a

infarctului şi agregării din grupa derivaţilor cumaninici.
O atenţie deosebită se acordă grupei de peptide bioactive, căutîndu-se inhibitori de proteaze injectabili.
În ceea ce priveşte produsele medicinale de provenienţă naturală, cercetările sînt îndreptate spre obţinerea activatorilor din drogurile vegetale de producţie internă.
În sectorul fermentaţiei biosintezei, şi, eventual, al biomutaţiei, au fost elaborate procese tehnologice pentru fabricarea unei serii de aminoacizi (de exemplu, a lizinei, ornitinei, acidului asparagic, acidului glutamic, valinei şi alaninei); în prezent, se lucrează la dezvoltarea proceselor de obţinere a altor aminoacizi, de exemplu a triptofanului, treoninei, serinei şi dioxifenilalaninei (Dopa). Este în studiu biosinteza unor enzime, de exemplu, a proteazelor alcaline şi neutre, a asparaginazelor şi lizozinei, a unor alcaloizi şi antibiotice cu acţiune specifică etc.
În domeniul medicinei veterinare s-a trecut la producţia de noi produse farmaceutice, care permit, în producţia zootehnică de masă, practici profilactice şi terapeutice intensive. În primul rînd, s-a acordat o mare atenţie noilor preparate nutritive. SPOFA a lărgit considerabil utilizarea coczidiostaticelor în amestecul nutritiv pentru păsări. S-a trecut, de asemenea, la utilizarea pe scară largă a preparatelor nikarbazin şi clopidol.
În creşterea intensivă a porcinelor, s-a introdus preparatul pentru combaterea anemiei, denumit formafer, care conţine fumarat de fier şi vitaminele B_{12}, A şi D_3, prin care, se asigură completarea fiziologică a dozei de fier şi vitamine în hrana purceilor.
SPOFA a fost prima organizaţie din lume care a introdus pe piaţă hrana medicamentată evertas, care influenţează pe cale chimică ouarea păsărilor, respectiv previne formarea unor ouă de clocit nestandardizate şi scurtează perioada de gestaţie.
Preparatul antibiotic, special, granulat, rupin este destinat terapiei şi profilaxiei infecţiilor intestinale la crapi. Acest preparat oferă garanţii în ceea ce priveşte eficacitatea cloramfenicolului în mediu apos şi nivelul ridicat în sîngele din organismul peştilor.
SPOFA a mai adus în terapia veterinară preparate aplicabile prin apa de băut. Este vorba atît de preparate vitaminice — Combinal A, Combinal D_3, Combinal E — cît şi de antibiotice, folosite, în special, în scopuri de creştere (oxitetraciclină, eritromicină). O nouă formă de preparate cehoslovace pentru medicina veterinară, realizate de SPOFA, sînt preparatele stabile în ambalaje de presiune, folosite pe de o parte pentru uz local extern, iar pe de altă parte, pentru administrarea în cavităţi. Preparatele pentru uz extern din această nouă serie conţin antibiotice, gudron de huilă, hexaclorofen, acid undecilic ş.a. şi joacă un rol important în tratamentul tricofitelor şi în protejarea şi dezinfectarea plăgilor (spreiuri, Chromicin, Kubatol, Mycoceton, Septonex).
Preparatele pentru uz intern din această grupă se produc sub formă de spume antibiotice stabile şi sînt recomandate, de exemplu, în terapia mastoiditelor şi a inflamaţiilor uterine, influenţînd însănătoşirea organelor, mult mai eficace decît formele medicamentoase folosite pînă în prezent. Sortimentul de medicamente SPOFA cuprinde produse pentru, toate indicaţiile din medicina umană şi veterinară. În cele expuse au fost amintite cele mai noi preparate originale introduse cu succes în medicina umană din R. S. Cehoslovacă.

CRONICĂ

CALENDARUL DE MANIFESTĂRI 1973—1974 AL FEDERAŢIEI EUROPENE PENTRU PROBLEMELE COROZIUNII

Calendarul 1973—1974 al Federaţiei europene pentru problemele coroziunii cuprinde atît manifestări organizate de societăţile membre ale federaţiei, cît şi participări la manifestările organizate de alte foruri, dar importante pentru domeniul coroziunii. Sub auspiciile federaţiei, vor avea loc, în această perioadă, următoarele şapte manifestări:

— **Al V-lea congres al Federaţiei europene pentru coroziune,** 24—28 septembrie 1973, Paris, organizat de către Societatea de Chimie Industrială, la care vor fi dezbătute următoarele teme: noi materiale pentru noi domenii de aplicaţii (titanul, tantalul, zirconiul pentru tehnica aerospaţială şi industria chimică), fenomenele de coroziune în condiţii extreme de solicitare, starea suprafeţelor şi protecţia lor la coroziune, analiza critică a metodelor de încercare şi control la coroziune.

— Korrosionum — metode de încercare şi control la coroziune în tehnica petrochimică şi industria petrolieră, 24—26 octombrie, Frankfurt Main, organizat de DECHEMA şi care are ca teme: concepţia, alegerea materialelor şi a metodelor de protecţie în proiectarea instalaţiilor, metode de identificare a punctelor de atac prin coroziune în practica industrială, controlul execuţiei şi exploatării instalaţiilor, analiza avariilor prin coroziune şi concluzii pentru exploatare.

— **Zilele Coroziunii din cadrul KEM — TEK III** 29—31 ianuarie 1974, Copenhaga, organizate de către Societăţile de chimie şi chimie industrială ale Danemarcei, Finlandei, Norvegiei şi Suediei, în cooperare cu societatea daneză pentru organizarea tîrgurilor industriale Bella Centret şi în cadrul cărora se vor discuta temele: aparatură pentru controlul şi cercetarea coroziunii şi materiale pentru industria chimică.

— **Simpozionul pe tema „Tehnici de diminuare a coroziunii la temperaturi înalte"**, 21—22 mai 1974, Copenhaga, organizat de grupa de lucru „Coroziunea prin gaze fierbinţi şi produse de ardere„ a Federaţiei în colaborare cu centralele de coroziune şi firma Burmeister & Wain, Copenhaga.

— **Ziua Coroziunii în cadrul celei de a X-a conferinţe internaţionale de tehnică chimică,** iunie 1974, Paris, organizată de Societatea de chimie industrială, în colaborare cu Sindicatul producătorilor de oţel fin şi special, şi care va avea ca temă oţelurile speciale în serviciul construcţiei chimice, comportarea oţelurilor speciale în condiţii de extremă coroziune la temperaturi şi presiuni înalte.

— **Consfătuirea pe tema : „Coroziunea în sistemele de apă rece şi caldă din construcţiile civile"** — 3—4 octombrie 1974, R.F.G. organizată de Asociaţia germană de metalografie, în colaborare cu VDEh, GAV, DECHEMA şi DVGW, la care se vor discuta problemele legate de reţelele de apă caldă şi rece, compoziţia şi dedurizarea apei, materiale de construcţie — oţeluri aliate şi nealiate, oţeluri zincate, cupru şi aliaje de cupru.

— **Săptămîna coroziunii,** 14—19 octombrie, 1974, BUDAPESTA, organizată de Asociaţia ştiinţifică pentru construcţia de maşini şi Societatea chimiştilor din Ungaria, în cadrul căreia se vor dezbate temele: aspecte teoretice ale proceselor de coroziune şi ale protecţiei la coroziune, acoperiri metalice, organice şi anorganice, inhibitori de coroziune, coroziunea în timpul transportului şi depozitării.

Dintre manifestările organizate de alte foruri au fost incluse în calendarul F E C:

— **Al XXIV-lea Congres internaţional de chimie pură şi aplicată,** 3—8 septembrie 1973, Hamburg, cu temele: polimeri înalţi, chimia combinaţiilor organice naturale, chimia solidelor, combinaţiile metaloizilor, electrochimie aplicată, radiochimie, informaţii şi comunicaţii în domeniul chimiei, metode noi de tratare a apelor reziduale, tehnica temperaturilor înalte, chimia în medicină.

— **Conferinţa „Coroziunea în construcţiile navale"** 8—9 noiembrie 1973, Londra, organizate în comun de către Institutul de tehnologie a coroziunii şi Institutul de construcţii navale.

Anişoara Mănciulescu

Consideraţii privind programarea experimentelor şi analiza prin regresie

În industria chimică, încercările experimentale sînt aplicate la studiul modului în care variabilele procesului condiţionează obţinerea produsului finit.

O interpretare statistică pentru acest tip de probleme poate duce la dezvoltarea unui model matematic, pentru a reprezenta relaţia dintre două sau mai multe variabile:

$$y = f(x_1, x_2 \ldots . x_p) \qquad (1)$$

Datele de bază pentru dezvoltarea unui model matematic pot fi obţinute din jurnalele datelor de operare sau dintr-un experiment proiectat în mod specific. De obicei, jurnalul de date conţine unele anomalii, datorită modului de colecţionare.

Pentru o cercetare sistematică a unui fenomen, în scopul alegerii unor combinaţii raţionale ale condiţiilor variabile pentru obţinerea unei analize exacte şi interpretări statistice corecte şi utile, este necesară folosirea metodelor de programare a experimentelor.

Proiectarea statistică a experimentelor are avantajul că face posibilă generalizarea pe baza unui număr minim de experimente.

Cele mai utilizate metode de programarea experimentelor în industria chimică sînt următoarele trei:

— programarea factorială;
— programarea fracţional — factorială;
— programarea Box — Wilson.

Programarea factorială

Programarea factorială se bazează pe alegerea unui număr rezonabil de nivele de lucru (nivel înseamnă valoarea particulară aleasă pentru un parametru) pentru variabilele procesului studiat.

Conform programării factoriale, numărul total de experimente este egal cu numărul de nivele, ridicat la o putere egală cu numărul de variabile independente.

În lucrarea de faţă, ilustrarea diferitelor metode se va face prin aplicarea lor la studiul absorbţiei amoniacului în apă din amestecul gazos amoniac-azot.

În cazul absorbţiei amoniacului în apă, este de presupus că rezistenţa filmului gazos controlează procesul de transfer de masă datorită solubilităţii ridicate a amoniacului în apă [1, 2].

Considerînd că temperatura şi presiunea se menţin, practic, constante, variabilele care pot influenţa absorbţia amoniacului în apă sînt debitul de gaz şi concentraţia amoniacului în faza gazoasă. Pentru procesul cu două variabile, care s-ar studia la patru nivele diferite, rezultă $4^2 = 16$ experimente.

Fiecare experiment reprezintă, în general, o succesiune de 2—3 probe.

Programarea fracţional-factorială

Pentru aplicaţiile în procesele care implică mai mult de trei variabile, numărul experimentelor programate prin metoda programării factoriale, devine excesiv de mare. În aceste cazuri, pot fi utilizate programări fracţional-factoriale.

Programarea fracţional-factorială utilizează o fracţie întreagă a numărului total de experimente factoriale, obţinută prin împărţirea numărului total de experimente factoriale la un multiplu (submultiplu) al numărului de nivele. Spre exemplu, cu cinci variabile la trei nivele, metoda factorială implică $3^5 = 243$ experimente, metoda $\frac{1}{3}$ fracţional-factorială corespunde la $\frac{1}{3}(3^5) = 81$ experimente şi cea $\frac{1}{9}$ fracţională la $\frac{1}{9}(3^5) = 27$ experimente. Această metodă este utilă, în mod particular, la analiza unui număr mare de variabile la două nivele.

Pentru procesul ales cu două variabile, care s-ar analiza la patru nivele, în ipoteza unei programări factoriale, ar rezulta $\frac{1}{2}(2^4) = 8$ experimente pentru programarea $\frac{1}{2}$ fracţional-factorială şi $\frac{1}{4}(2^4) = 4$ experimente pentru programarea $\frac{1}{4}$ fracţional-factorială. În cazul a două variabile, studiate în opt experimente, ar rezulta patru nivele pentru o variabilă şi două nivele pentru cealaltă variabilă (se alege numărul maxim de experimente pentru variabila considerată ca mai susceptibilă de a influenţa procesul). În cazul a două variabile, studiate în patru experimente ar rezulta două nivele pentru fiecare variabilă.

Programarea Box-Wilson

O tehnică eficientă pentru programarea încercărilor experimentale specifice, care trebuie realizate

pentru a deduce coeficienții modelului matematic, caracteristic unui anumit fenomen, este programarea rotativă Box — Wilson.

Această metodă este aplicabilă mai cu seamă la problemele industriale, pentru că necesită un număr relativ mic de experimente și prezintă proprietăți de calcul convenabile.

Pentru calcul, variabilele independente sînt specificate la cinci nivele.

Valorile specifice ale acestor cinci nivele pentru fiecare variabilă depind de numărul variabilelor incluse în experiment și de domeniul în care urmează să fie studiate.

Revenind la experimentele efectuate pentru absorbția amoniacului în apă, debitul de gaz fiind variat în limitele de 100—300 l/h, se definește un domeniu de 200 l/h.

În mod convențional, pentru modelul care trebuie dezvoltat, se utilizează valori codificate ale variabilelor la diferite nivele.

În acest scop, se determină o valoare codificată a domeniului de variație, corespunzător fiecărei variabile, cu ajutorul unui factor

$K = \frac{domeniu\ (forma\ codificată)}{2}$, în care K este aproximativ egal cu $\sqrt{p}$ (p fiind numărul variabilelor).

Pentru experimentul menționat, cele cinci nivele de debit, specificate de programarea Box — Wilson, sînt următoarele:

Debit	Forma codificată	
100	$-K$	punct extrem
$200 - \frac{100}{K}$	-1	punct mediu
200	0	punct de centru
$200 + \frac{100}{K}$	$+1$	punct mediu
300	$+K$	punct extrem

În cazul a două variabile, $K = \sqrt{2} = 1{,}414$ și debitele corespunzătoare pentru cele două puncte intermediare sînt $200 \pm \frac{100}{1{,}414}$ sau 130 l/h și 270 l/h.

Principiul programării include trei tipuri de combinații: puncte axiale, factoriale și de centru.

Sistemul cu puncte axiale include fiecare variabilă la nivelele ei extreme, cu celelalte variabile la nivelul corespunzător punctului central.

Sistemul cu puncte factoriale include toate combinațiile nivelelor intermediare. Sistemul cu puncte centrale este constituit dintr-un singur experiment, proiectat la nivelul mediu pentru fiecare variabilă.

Pentru evitarea unei erori experimentale, punctul de centru este, în mod uzual, repetat de trei pînă la patru ori în timpul experimentului.

Combinațiile specifice ale nivelelor variabilelor sînt ilustrate, în forma lor codificată, pentru un sistem cu două variabile, astfel:

Puncte axiale (extreme)		Puncte factoriale (intermediare)		Puncte de centru	
x_1	x_2	x_1	x_2	x_1	x_2
+1,41	0	+1	+1	0	0
—1,41	0	+1	—1		
0	+1,41	—1	+1		
0	—1,41	—1	—1		

Număr total de experimente = 9 + replicate

Pentru un sistem cu trei variabile, se ajunge la combinațiile (factorul de codificare $K = \sqrt{3} = 1{,}73$):

Puncte axiale (extreme)			Puncte factoriale (intermediare)			Puncte de centru		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
+1,73	0	0	+1	+1	+1	0	0	0
—1,73	0	0	+1	+1	—1			
0	+1,73	0	+1	—1	+1			
0	—1,73	0	+1	—1	—1			
0	0	+1,73	—1	+1	+1			
0	0	—1,73	— 1	+1	—1			
			—1	—1	+1			
			—1	—1	—1			

Număr total de experimente = 15 + replicate.

Pe baza acestor principii, pot fi elaborate cu ușurință studii pentru orice număr de variabile, dat fiind numărul redus de experimente necesare.

După ce încercările experimentale au fost realizate pe baza oricărui sistem de programare, se aplică o analiză prin regresie, pentru a determina coeficienții numerici ai modelului matematic.

★

Tipul de analiză, care se bazează pe un model matematic pentru reprezentarea unui fenomen, se numește analiză prin regresie și urmărește dezvoltarea unei relații specifice funcționale (model matematic), importanța sa statistică și validitatea pe care o prezintă [3, 4, 5].

Aplicarea analizei prin regresie comportă următoarele trepte:

1. selecționarea unui model;
2. calculul coeficienților;

3. verificarea statistică a modelului (analiza de variație).
4. interpretarea modelului pentru determinarea direcției de îmbunătățire a procesului.

1. Corelarea datelor experimentale pentru dezvoltarea unui model matematic se face, în general, prin aplicarea de grupuri nedimensionale, utilizate în probleme similare cu cea studiată.

Un model matematic pentru reprezentarea relației dintre o variabilă dependentă și o singură variabilă independentă (variabilele pot fi grupuri nedimensionale) poate fi o funcție liniarizată:

$$y = b_0 + b_1 x \tag{2}$$

Forma generală utilizată a modelului matematic pentru un sistem cu două variabile independente este:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \tag{3}$$

În general, modelul care este denumit o funcție de răspuns (reacție) conține trei tipuri de termeni în adiție la constanta b_0:

— termeni liniari pentru fiecare variabilă

$$x_1, x_2, \ldots, x_p;$$

pătratele fiecărei variabile

$$x_1^2, x_2^2, \ldots, x_p^2$$

— termeni de încrucișare sau termeni de interacțiune de primul ordin pentru fiecare combinație de perechi de variabile

$$x_1 x_2, x_1 x_3, \ldots, x_{p-1} x_p;$$

Pentru o problemă cu trei variabile independente, funcția de răspuns este:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3. \tag{4}$$

Numărul de termeni pentru p variabile este:

$$\frac{(p+1)(p+2)}{2}$$

Deși forma generală a modelului nu este unică (spre exemplu, pot fi incluși termeni $x_1^2 x_2$ sau $x_1 x_2 x_3$), totuși se recomandă folosirea acestei forme, incluzînd primii termeni $\frac{(p+1)(p+2)}{2}$ ai seriei de expansie Taylor în p variabile și avînd proprietăți convenabile statistice, de calcul și interpretative (3).

Ecuațiile (3) și (4) pot fi aduse la forme mai simple, în cazurile în care o analiză preliminară confirmă că formele adoptate sînt satisfăcătoare. Spre exemplu, ecuația (3) poate fi adusă la forma:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 \tag{5}$$

sau:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2 + b_2 x_2 \tag{6}$$

În scopul unei clasificări, se menționează că toate modelele prezentate sînt denumite modele liniare (3). În principiu, orice model care include coeficienții (b_0, b_1, etc.), ca termeni liniari, este un model liniar.

Un model de forma:

$$y = a + be^{-cx} \tag{7}$$

este un model neliniar, datorită faptului că termenul c este introdus într-o formă neliniară.

Mărimile utilizate în ecuațiile 2, 3, 4, 5, 6 și 7 sînt:
a, b, b_0, b_1, b_2, b_3, b_{11}, b_{12}, ... b_{33}, c, constante nedimensionale;
x, x_1, x_2, x_3, variabile independente;
y, variabila dependentă.

Modelul adecvat pentru a fi utilizat la o aplicație specifică depinde de datele teoretice cunoscute, de numărul de variabile, de numărul de date experimentale și de validitatea acestor date. Pentru selecționarea unui model, nu există reguli generale, experiența constituind singura cale de alegere a lui.

În general, pentru aplicațiile cu mai multe variabile, selecționarea unui model neliniar este permisă numai dacă se cunosc bazele teoretice, care să justifice tipul particular ales.

2. Coeficienții modelului matematic pot fi deduși dintr-o reprezentare grafică, prin metoda celor mai mici pătrate sau printr-o metodă de iterație.

Metoda celor mai mici pătrate constituie metoda cea mai precisă de determinare a coeficienților formulelor empirice.

Se pune condiția ca suma pătratelor diferențelor dintre valorile observate din experiment și valorile deduse din funcția modelului matematic să fie minimă. Soluția se obține prin rezolvarea formelor diferențiale ale ecuației celor mai mici pătrate (6).

Spre exemplu, pentru modelul matematic corespunzător relației (2), formele diferențiale ale ecuațiilor celor mai mici pătrate sînt:

$$S = \sum (y - b_0 - b_1 x)^2 \tag{8}$$

$$\frac{\partial S}{\partial b_0} = \sum y - n b_0 - b_1 \sum x = 0 \tag{9}$$

$$\frac{\partial S}{\partial b_1} = \sum xy - b_0 \sum x - b_1 \sum x^2 = 0 \tag{10}$$

în care n reprezintă numărul de experimente.

Pentru modelele neliniare (ecuația 7), constanta c nu poate fi calculată prin metoda celor mai mici pătrate, ci printr-o metodă de iterație.

3. În această treaptă, este necesar să se determine dacă, și în ce măsură, modelul constituie o reprezentare validă a fenomenului studiat, respectiv dacă permite evaluarea corectă a variabilei dependente, în funcție de variabila independentă.

Verificarea validității modelului matematic se face cu ajutorul metodelor analizei statistice.

În cadrul analizei statistice, se determină, pe cale teoretică, distribuțiile unor anumite cantități care ar fi de așteptat să intervină numai datorită întîmplării pure. În analiza datelor experimentale, teoria statistică este utilizată ca un instrument, pentru a determina, cu un grad de siguranță rezonabil, dacă diferențele observate sînt suficient de mari pentru a demonstra evidența unor cauze definite sau sînt determinate numai de erorile experimentale.

Dacă diferența observată este mai mare decît cea care, în mod rezonabil, ar fi de așteptat că este produsă numai de întîmplare, atunci diferența este caracterizată ca „semnificativă" din punct de vedere statistic.

Analiza de variație este o tehnică, pentru a estima fracțiunea din variația totală a unui set de date, care poate fi atribuită uneia sau mai multor cauze stabilite de variație: variația rămasă, care nu poate fi atribuită

uneia din cauzele stabilite, se clasează ca variație reziduală sau variație de eroare.

Analiza de variație se bazează pe teste de semnificație, cu ajutorul cărora se poate decide dacă variația a rezultat în mod real din cauzele stabilite sau dacă variația atribuită lor este rezultatul cauzelor determinate de întîmplare, care produc variația de eroare.

Variația este definită ca valoarea medie a pătratelor deviațiilor unui set infinit de observații de la media lor. Într-un univers cu valori posibile ale unei variabile y, variația variabilei y este media expresiei $(y - \bar{y})^2$, unde $\bar{y}$ este media valorilor y. Pentru o probă finită bazată pe n experimente, variația se estimează cu expresia:

$\frac{\Sigma (y - \bar{y})^2}{n}$, în care $\bar{y}$ este media probei.

În statistică, noțiunea de univers sau populație este referită la un număr posibil de determinări ale aceleeași mărimi fizice sau chimice. Un univers este, în general, caracterizat printr-unul sau mai mulți parametri, cum sînt media și deviația standard.

Media unei serii de valori este o medie aritmetică obținută prin împărțirea sumei valorilor la numărul valorilor.

Deviația sau abaterea standard sau eroarea standard este rădăcina pătrată a variației:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma (y - \bar{y})^2}{n}} . \qquad (11)$$

Într-o distribuție normală sau univers normal, probabilitatea de a obține o observație în intervalul de la y la $(y + dy)$ este (4):

$$\frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[\frac{-(y - \bar{y})^2}{2\sigma} \right] dy \qquad (12)$$

Test de semnificație este o procedură adoptată pentru a stabili dacă o mărime oarecare, care este subiect de variație întîmplătoare, diferă de o cifră postulată, cu o valoare mai mare decît cea care se poate atribui variației întîmplătoare.

Dacă valoarea observată a mărimii are numai o mică probabilitate „a", de a fi atinsă sau depășită de valoarea postulată, se conchide că ipoteza nulă este neveridică și că variația poate fi atribuită altor factori, care pot influența fenomenul.

Valoarea „a", utilizată în testul de semnificație, este numită nivel de semnificație; concluzia este exprimată, în mod uzual, într-o formă ca: „Testul statistic indică o îndepărtare semnificativă de la ipoteza nulă dată la un nivel de semnificație de „100 a%".

Valoarea „a" poate fi aleasă înainte ca observația să fie făcută, alegerea fiind conformă cu eroarea care poate fi tolerată în experimentul specific studiat:

„Limitele de încredere" ale unei observații sînt definite de expresia „100 (1—a)%; expresia „1—a" este denumită coeficient de încredere.

Unul din testele statistice cele mai utilizate este testul statistic F.

Proba (test) de raport de variație F sau distribuție F reprezintă raportul a două evaluări de variație obținute din două probe independente, deduse dintr-o distribuție normală.

Distribuția F depinde numai de numărul gradelor de libertate, asociate la cele două evaluări de variație.

Testul F este utilizat pentru a decide dacă două evaluări independente de variație pot fi acceptate, ca fiind două estimări de variație ale unui univers normal distribuit. Probabilitatea ca două asemenea evaluări de variație independente să aibă orice raport particular poate fi calculată; în literatură [7, 8], există tabele care indică rapoartele ce pot fi egalate sau depășite (prin șansele de a egala sau respinge ipoteza nulă), în funcție de numărul gradelor de libertate, pe care se bazează cele două evaluări, pentru probabilitățile 0,10, 0,05 și 0,01.

Dacă S_A și S_B sînt două estimări de variație independente ale unui univers normal distribuit, bazate pe gradele de libertate $\varnothing_A$ și $\varnothing_B$, raportul $\frac{S_A}{S_B}$ corespunde testului F cu gradele de libertate $\varnothing_A$ și $\varnothing_B$.

Valorile posibile ale raportului se extind de la zero la infinit; probabilitatea ca raportul $F = \frac{S_A}{S_B}$ să fie mai mare decît o valoare F_0, fiind aceeași cu probabilitatea ca raportul $F = \frac{S_B}{S_A}$ să fie mai scăzut decît $\frac{1}{F_0}$, rezultă că este necesar să se prevadă tabele de semnificație numai pentru valori F mai mari decît unitatea [4].

Gradele de libertate, corespunzătoare termenilor de sumă de diferențe de pătrate, pot fi utilizate în mod arbitrar. În general, numărul de grade de libertate reprezintă numărul diferențelor analizate minus unu $(n - 1)$.

Se consideră că $n-1$ grade de libertate corespund cu $n-1$ comparații independente, care se fac cu n observații. Se apreciază că utilizarea valorii $n-1$, în loc de n, reprezintă o exactitate mai mare, deoarece se presupune că se pierde un grad de libertate prin utilizarea datelor obținute pentru calculul mediei [3].

Pentru dezvoltarea analizei de variație pe baza testului F, este necesar să se estimeze două variații independente.

Variațiile utilizate pentru verificarea validității unui model matematic sînt: suma pătratelor erorilor sau restul și suma de regresie a pătratelor.

Forma cea mai convenabilă a relației, pentru calculul restului sau sumei pătratelor erorilor (eroarea fiind diferența dintre valoarea variabilei dependente observate și valoarea variabilei calculate din relația matematică a modelului), derivă din ecuația celor mai mici pătrate [3]:

$$\text{Rest} = \Sigma y^2 - b_0 \Sigma y - b_1 \Sigma xy \qquad (13)$$

Variația care rezultă de la probă la probă este raportată sub formă de suma patratelor diferențelor dintre variabilele dependente deduse experimental și valoarea medie a valorilor experimentale:

$$\text{Total S.P.} = \Sigma (y - \bar{y})^2 \qquad (14)$$

Pentru a determina „semnificația" modelului, ceea ce înseamnă cît de corect se poate deduce variabila dependentă pentru o anumită valoare a variabilei independente, este necesar să se determine fracțiunea din variația totală, justificată prin variația variabilei independente.

Această cantitate în unități de sumă de pătrate este denumită sumă de regresie a pătratelor și este definită de relația:

$$\text{S.P. Regresie} = \text{Total S.P.} - \text{Rest} \qquad (15)$$

După estimarea celor două variații, se determină pătratele medii corespunzătoare, rezultate din împărțirea variațiilor (sumelor de pătrate) la numărul corespunzător de grade de libertate.

Raportul de variație se calculează prin împărțirea celor două pătrate medii, introducînd întotdeauna la numărător variația cu valoarea cea mai mare.

În mod uzual, rezultatele obținute se prezintă într-o tabelă de analiză de variație [3, 4].

4. În cazul în care testul de semnificație confirmă validitatea modelului, interpretarea lui se face prin analiza rezultatelor obținute și prin determinarea direcției de îmbunătățire a procesului.

★

În continuare, analiza prin regresie este ilustrată la absorbția amoniacului în apă din amestecul gazos, amoniac și azot.

Pentru corelarea datelor experimentale pe baza unui model matematic, au fost utilizate grupuri nedimensionale aplicate în probleme convenționale similare [9].

Pentru valori ale numărului Reynolds, caracteristice regimului laminar, cînd curgerea gazului într-o conductă circulară este axială (are caracter de linie dreaptă) și dispare sîmburele central turbulent [datele lui Gilliland pentru vaporizarea lichidelor și ale lui Haslam, Henshey și Kean pentru absorbția amoniacului și bioxidului de sulf (10)], s-a găsit convenabilă determinarea numărului Stanton pentru transferul de masă în faza gazoasă,

$$St = \frac{\overline{k_g}\, RT\, \pi\, h\, d}{G_g} \cdot \frac{P_M}{P} \qquad (16)$$

în funcție de numărul lui Péclet pentru transferul de masă în faza gazoasă:

$$Pe = \frac{G_g}{D_g \cdot h} \qquad (17)$$

Mărimile utilizate în expresiile 16, 17 sînt:

d — diametrul, L;
D_g — coeficientul de difuziune a amoniacului în faza gazoasă, L^2T^{-1};
G_g — debitul volumetric al amestecului gazos, L^3T^{-1};
h — înălțimea coloanei, L;
$\overline{k_g}$ — coeficientul mediu de transfer de masă în faza gazoasă pentru amoniac, bazat pe diferența de presiune parțială inițială, $mM^{-1}L^{-1}T$;
P — presiunea totală, $ML^{-1}T^{-2}$;
P_M — presiunea medie a gazului inert, $ML^{-1}T^{-2}$;
R — constanta universală a gazelor, $m^{-1}ML^2T^{-2}\theta^{-1}$;
T — temperatura, θ;
Pe — numărul lui Péclet, nedimensional;
St — numărul lui Stanton, nedimensional;
m, mol; M, masă; T, timp; θ, temperatură.

Datele pentru analiza prin regresie au fost deduse pe baza a 16 experimente, programate conform metodei factoriale (tabela 1).

Tabela 1

REZULTATE DE CALCUL BAZATE PE DATE EXPERIMENTALE SISTEMATIZATE PENTRU ANALIZA PRIN REGRESIE

Numărul experienței	Numărul lui Stanton	Numărul lui Péclet
1	0,8550	1,217
2	0,8170	1,199
3	0,7796	1,232
4	0,7231	1,234
5	0,8343	1,862
6	0,7860	1,910
7	0,7470	1,990
8	0,6606	2,061
9	0,8133	2,693
10	0,7620	2,650
11	0,7107	2,626
12	0,6241	2,680
13	0,8000	3,260
14	0,7344	3,283
15	0,6786	3,310
16	0,5820	3,221

Observație

Rezultatele obținute pentru un anumit debit total constant de gaz și concentrație variabilă de amoniac în faza gazoasă sînt grupate astfel: 1, 2, 3, 4; 5, 6, 7, 8; 9, 10, 11, 12; 13, 14, 15, 16.

Rezultatele obținute pentru o anumită concentrație constantă de amoniac în faza gazoasă și debit variabil de gaz se găsesc în grupele: 1, 5, 9, 13; 2, 6, 10, 14; 3, 7, 11, 15; 4, 8, 12, 16.

Aplicarea metodei celor mai mici pătrate rezultatelor obținute a dus la modelul matematic:

$$\frac{\overline{k_g^\circ}\, RT\, \pi\, h\, d}{G_g} \cdot \frac{P_M}{P} = 0{,}816 \left(\frac{G_g}{D_g h}\right)^{-0{,}128} \qquad (18)$$

Diferitele grupe precizate se succed în sensul creșterii debitului de gaz și a concentrației amoniacului în faza gazoasă.

Pentru evaluarea validității modelului matematic, se aplică o analiză de variație (tabela 2).

Numărul gradelor de libertate pentru regresie este 1, deoarece singura variabilă este numărul lui Péclet. Numărul total al gradelor de libertate este $n-1$, respectiv 15, numărul total de experimente „n" fiind 16.

Tabela 2

ANALIZA DE VARIAȚIE

Sursa	Suma pătratelor	Grad de libertate	Pătrat mediu	Test F
Regresie	0,039136	$\varnothing_1=1$	0,039136	97,84
Rest	0,005600	$\varnothing_2=14$	0,000400	Semnificativ
Total	0,044736	15	—	—

Pentru gradele de libertate, $\varnothing = 1$ și $\varnothing_2 = 14$, din tabela D[7], rezultă:

EXTRAS DIN TABELA D [7]

Punct de probabilitate	Test F
0,1	3,10
0,05	4,60
0,01	8,86

Valoarea calculată a testului F(97, 84) depășește cu mult valoarea postulată a testului F (8, 86), chiar pentru punctul de probabilitate minimă de eroare de 0,01; rezultă, deci, că se exclude ipoteza diferențelor de variație care se pot atribui erorilor experimentale și că se confirmă validitatea modelului matematic cu un coeficient de încredere mai mare de 0,99.

Din analiza pentru interpretarea modelului matematic (relația 15), ultima treaptă de dezvoltare a analizei prin regresie, se poate conchide că numărul lui Stanton pentru transferul de masă în faza gazoasă este puțin influențat de debit, difuzivitate și înălțimea coloanei; coeficientul de transfer de masă în faza gazoasă este puțin influențat de difuzivitate și înălțimea coloanei, fiind însă proporțional cu puterea 0,872 a debitului volumetric de gaz. Creșterea concentrației amoniacului în faza gazoasă determină o micșorare a numărului lui Stanton, un efect care poate fi explicat parțial prin micșorarea presiunii parțiale a gazului inert în filmul gazos, P_M. Apropierea numărului lui Stanton de valori învecinate cu 1, pentru debite scăzute de amoniac, arată că se poate face o recuperare avansată a componentului solubil (amoniacului).

★

Rezultatele obținute prin aplicarea analizei prin regresie la studiul datelor de proces sînt remarcabile.

Procesele caracterizate prin mulți parametri, care se pot schimba în mod continuu, pot fi studiate cu această tehnică.

În acest scop, se analizează, mai întîi, datele din jurnalele zilnice, cu ajutorul unui model ales (în mod uzual un model liniar), pentru a determina efectele relative ale fiecărei variabile asupra procesului.

În multe situații, o astfel de analiză poate duce la determinarea variabilelor de operare cheie, a căror influență nu a putut fi observată într-o comparație nesistematizată a punctelor individuale, datorită schimbărilor simultane ale unor variabile mai puțin importante.

Notații

m, mol; M, masă; T timp; θ, temperatură;
a — probabilitate, nedimensional;
$a, b, b_0, b_1, b_2, b_3, b_{11}, b_{12}, \ldots b_{33}, c$ constante, nedimensional;
d — diametrul, L;
D_g — coeficientul de difuziune a amoniacului în faza gazoasă, L^2T^{-1};
F — test statistic;
G_g — debitul volumetric al amestecului gazos, L^3T^{-1};
h — înălțimea coloanei, L;
$\overline{k_g^\circ}$ — coeficientul mediu de transfer de masă în fază gazoasă pentru amoniac, bazat pe diferența de presiune parțială inițială, m $M^{-1}L^{-1}T$;
K — factor de codificare;
n — număr de experimente, nedimensional;
p — număr de variabile;
P — presiunea totală, $ML^{-1}T^{-2}$;
P_M — presiunea medie a gazului inert, $ML^{-1}T^{-2}$;
R — constanta universală a gazelor, $m^{-1}ML^{-2}T^{-2}\theta^{-1}$;
S — suma de pătrate;
T — temperatura, θ;
x, x_1, x_2, x_3 — variabilă independentă;
y — variabilă dependentă;
σ — deviația standard;
Φ — grad de libertate;
Pe — numărul lui Péclet;
St — numărul lui Stanton.

Sufixe

A, B— estimări A, B;
g — faza gazoasă;
$\overline{Z}$ — media valorii Z.

Bibliografie

1. Morris, D. R., Watkins, S. B., British Chemical Engineering 1, 1957, p. 16.
2. Sherwood, T. K., Pigford, R. L., Absorption and extraction, Mc. Graw-Hill Book Company, New-York—Toronto—London, 1952, p. 340.
3. Perry, J. H., Chemical Enginneers' handbook, Mc. Graw Hill Book Company, New York—Toronto—London, 1963, p. 2—65—2—80.
4. Davies, C. L., Design and analysis of Industrial experiments, Imperial chemical Industries limited, London, 1963, p. 258—466.
5. Pope, T. P., Ind. Eng. Chem. J, **62**, 1970, p. 35.
6. Batuner, L. M., Pozin, M. F., Metode matematice în tehnica chimică, traducere din limba rusă, Editura Tehnică, București, 1956, p. 480.
7. Davies, O. L., Design and analysie of industrial experiments, Imperial chemical industries limited, London, 1963, p. 602.
8. Perry, J. H., Chemical Enginees'handbook, Mc. Graw Hill Book Company, New York—Toronto—London, 1963, p. 1—41.
9. Sherwood, T. K., Pigford R. L., Absorption and extraction, Mc. Graw Hill Book Company, New York—Toronto—London, 1952, p. 81.
10. Haslam, R. T., Hershey, R. L., Kean, R., Ind. Eng. Chem., **16**, 1924, 1224, citat în 9.

◆ ◆ ◆

Vs. Radcenco

Posibilităţi de optimizare a caracteristicilor pompelor de căldură cu comprimare de vapori prin prisma pierderilor cauzate de ireversibilitate

Lărgirea domeniului de utilizare a pompelor de căldură, care pot fi denumite şi instalaţii calorifice [1], impune o fundamentare teoretică mai riguroasă a noţiunilor, ce permit aprecierea economicităţii acestor instalaţii. După cum se ştie, mărimea principală utilizată în studiul pompelor termice este coeficientul de pompare a căldurii sau eficienţa calorifică; această mărime, care este o consecinţă a aplicării bilanţului energetic, raportează căldura introdusă în spaţiul încălzit la lucrul mecanic consumat în acest scop şi, ca urmare, are întotdeauna valori supraunitare. Deoarece raportează forme calitativ deosebite de energie, eficienţa calorifică ε_c nu poate oferi o imagine cuprinzătoare a perfecţiunii termodinamice a unei instalaţii calorifice la variaţia diferiţilor parametri constructivi şi funcţionali. Aceasta este o consecinţă, în primul rînd, a faptului că mărimea ε_c nu poate lua în considerare pierderile provocate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale instalaţiei calorifice care condiţionează în ultimă instanţă economicitatea instalaţiei. În al doilea rînd, eficienţa calorifică nu poate furniza informaţii cu privire la locul, mărimea şi ponderea diferitelor categorii de pierderi care caracterizează ciclul de funcţionare al unei pompe termice. În sfîrşit, deoarece $\varepsilon_c > 1$, se ajunge la concluzia că această mărime nu permite compararea performanţelor instalaţiilor calorifice cu cele ale instalaţiilor frigorifice şi ale maşinilor termice.

Dezvoltarea unei metode de studiu a instalaţiilor calorifice axate pe determinarea pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru [2] poate constitui un punct de plecare în elaborarea unei metodologii de proiectare mai raţionale a acestor instalaţii. O asemenea metodă presupune aplicarea consecinţelor celui de la doilea principiu al termodinamicii, cu privire la pierderea Π_{ir}, provocate de ireversibilitatea internă a unui proces termodinamic; valoarea acestei pierderi este precizată de teorema Gouy-Stodola, care arată că [3], [4]:

$$\Pi_{ir} = T_o \cdot \Delta S_{ir} \qquad (1)$$

unde ΔS_{ir} reprezintă creşterea entropiei agentului de lucru, ca urmare a ireversibilităţii interne a procesului considerat, iar T_o, temperatura mediului ambiant.

Cauzele principale care provoacă ireversibilitatea proceselor de lucru ale instalaţiei calorifice cu vapori

Schema de principiu şi ciclul de calcul al instalaţiei calorifice cu vapori (ICV), reprezentate în diagrama *T-s*, sînt arătate în figura 1, sursele de ireversibilitate internă şi externă ale ciclului fiind următoarele:
— frecările interne, în compresorul *Cp*, caracteristice procesului de comprimare 1—2, considerat adiabat şi care determină creşterea entropiei agentului de lucru cu Δs_{ir_c};
— laminarea adiabată 3′—4 în ventilul de laminare VL, însoţită de amplificarea entropiei agentului calorific cu Δs_{ir_l};
— transferul de căldură la diferenţă finită de temperatură ΔT_v între mediul ambiant şi agentul de lucru, transfer, care are loc în vaporizatorul V_p al instalaţiei;
— transferul de căldură la diferenţă finită variabilă între agentul de lucru şi spaţiul încălzit sau agentul purtător de căldură care se desfăşoară în grupul condensator-subrăcitor *Cd-Sr*.

Pentru determinarea parametrilor în punctele caracteristice ale ciclului, este necesară precizarea temperaturii mediului ambiant T_o şi a temperaturii medii a spaţiului încălzit T_I. După alegerea diferenţelor de temperatură ΔT_I şi ΔT_v caracteristice proceselor de transfer de căldură din condensator şi vaporizator, rezultă temperaturile de condensare T_c şi de vaporizare T_v:

$$T_c = T_I + \Delta T_I \qquad T_v = T_o - \Delta T_v \qquad (2)$$

Temperatura agentului la ieşirea din subrăcitor T_{sr} rezultă alegînd un grad de subrăcire ΔT_{sr}:

$$T_{sr} = T_c - \Delta T_{sr} \qquad (3)$$

Parametrii agentului de lucru la finele procesului de comprimare se determină pe baza randamentului intern al compresorului; în cazul unui compresor nerăcit, acest randament este exprimat, aproximativ, de raportul între temperaturile de vaporizare şi condensare ale agentului [5]:

$$\eta_{ic} = \frac{i_{2s} - i_1}{i_2 - i_1} \approx \frac{T_v}{T_c} \qquad (4)$$

i_{2s} fiind entalpia agentului la finele unei comprimări izentropice $1—2_s$ în compresor.

Bilanţul pierderilor provocate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale instalaţiei calorifice cu vapori

Ciclul instalaţiei calorifice fiind închis, din ecuaţia bilanţului energetic rezultă că:

$$\Sigma q = l_i \qquad (5)$$

unde Σq reprezintă suma căldurilor schimbate de 1 kg de agent la parcurgerea ciclului, iar l_i, consumul specific de lucru mecanic indicat al compresorului.

Variaţia entropiei agentului la parcurgerea unui ciclu fiind nulă, rezultă că:

$$\Sigma\Delta s_q + \Sigma\Delta s_{ir} = 0 \tag{6}$$

unde $\Sigma\Delta s_q$ reprezintă scăderea entropiei specifice a agentului, ca urmare a schimburilor de căldură cu exteriorul, iar $\Sigma\Delta s_{ir}$ precizează creşterea entropiei agentului, ca urmare a ireversibilităţii interne a proceselor de lucru.

Pentru a scoate în evidenţă pierderile provocate de ireversibilitatea internă a proceselor de lucru, se amplifică ultima relaţie cu T_o şi se scade din ecuaţia (5):

$$\Sigma q - T_o \Sigma\Delta s_q = l_i + T_o \Sigma\Delta s_{ir} \tag{7}$$

Se notează cu:

$$\Sigma e_q = \Sigma q - T_o \Sigma\Delta s_q = e_{q_{vp}} + e_{q_{cd-sr}} \tag{8}$$

suma exergiilor căldurilor schimbate de agent în vaporizator şi grupul condensator-subrăcitor:

$$\Sigma\pi_{ir} = T_o \Sigma\Delta s_{ir} = \pi_{ir_c} + \pi_{ir_l} \tag{9}$$

suma pierderilor provocate de ireversibilitatea internă a proceselor de comprimare şi laminare.

Rezultă:

$$\left.\begin{aligned} &\Sigma e_q = l_i + \Sigma\pi_{ir} \\ \text{sau}\quad &e_{q_{vp}} + e_{q_{cd-sr}} = l_i + \pi_{ir_c} + \pi_{ir_l} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Pentru prelucrarea ecuaţiei de bilanţ exergetic (10), se ţine seama că:

— termenul $e_{q_{vp}}$ reprezintă exergia căldurii $(q_{vp} > 0)$ preluate de agentul calorific în procesul de vaporizare:

$$e_{q_{vp}} = q_{vp} - T_o \cdot \Delta s_{vp} \tag{11}$$

unde Δs_{vp} reprezintă creşterea entropiei specifice a agentului în procesul de vaporizare; se observă că (fig. 1) $T_o\Delta s_{vp} > q_{vp}$, astfel încît $e_{q_{vp}} < 0$. Aceasta înseamnă că $e_{q_{vp}}$ reprezintă un consum de exergie necesar pentru compensarea ireversibilităţii externe a ciclului, consecinţă a transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură în vaporizator. Prin urmare se poate nota cu

$$\pi_{vp} = -e_{q_{vp}} = |e_{q_{vp}}| = T_o \cdot \Delta s_{vp} - q_{vp} \tag{12}$$

pierderea de exergie datorită ireversibilităţii transferului de căldură în vaporizator.

— termenul $e_{q_{cd-sr}}$ reprezintă exergia căldurii $(q_{cd-sr} < 0)$ cedate de agent spaţiului încălzit în procesul de răcire-condensare-subrăcire în grupul condensator-subrăcitor:

$$e_{q_{cd-sr}} = q_{cd-sr} - T_o \cdot \Delta s_{cd-sr} \tag{13}$$

unde Δs_{cd-sr} defineşte scăderea entropiei în procesul considerat; deoarece $T_o\,|\,\Delta s_{cd-sr}\,| < |\,q_{cd-sr}\,|$, rezultă că $e_{q_{cd-sr}} < 0$.

Se remarcă faptul că, o parte din $e_{q_{cd-sr}}$ se pierde ca urmare a diferenţei finite variabile de temperatură care condiţionează transferul de căldură din grupul condensator-subrăcitor, restul regăsindu-se în exergia căldurii e_{qI} transmise spaţiului încălzit la temperatura medie T_I a acestuia. Notînd cu $\pi_{\Delta T_{cd-sr}}$ pierderea specifică de exergie datorită ireversibilităţii externe a ciclului ca o consecinţă a acestui transfer de căldură, rezultă:

$$-e_{q_{cd-sr}} = \left| e_{q_{cd-sr}} \right| = |e_{qI}| + \pi_{\Delta T_{cd-sr}} \tag{14}$$

Ţinînd seama de cele arătate şi de faptul că $l_i < 0$, se ajunge la concluzia că bilanţul exergetic indicat al unei instalaţii calorifice cu vapori poate fi scris sub următoarea formă finală:

$$|l_i| = |e_{qI}| + \pi_{vp} + \pi_{\Delta T_{cd-sr}} + \pi_{ir_c} + \pi_{ir_l} \tag{15}$$

Acest bilanţ precizează că, o parte din lucrul mecanic indicat al compresorului se regăseşte în efectul util al instalaţiei, iar restul serveşte pentru acoperirea pierderilor $\pi_e = \pi_{vp} + \pi_{\Delta T_{cd-sr}}$ datorită ireversibilităţii externe şi pierderilor $\pi_i = \pi_{ir_c} + \pi_{ir_l}$ cauzate de ireversibilitatea internă a proceselor de lucru. Efectul util e_{qI} are semnificaţia lucrului mecanic minim, necesar pentru ridicarea potenţialului căldurii cedate spaţiului încălzit de la nivelul T_o al mediului ambiant la nivelul T_I al acestui spaţiu sau agent purtător de căldură.

Se notează cu:

$$\eta_{E_i} = \frac{|e_{qI}|}{|l_i|} \tag{16}$$

randamentul exergetic indicat al instalaţiei;

$$\bar{\pi}_j = \frac{\pi_j}{|l_i|} \tag{17}$$

ponderea unei pierderi oarecare în lucrul mecanic indicat al compresorului.

Rezultă:

$$\eta_{E_i} = 1 - \left(\bar{\pi}_{vp} + \bar{\pi}_{\Delta T_{cd-sr}} + \bar{\pi}_{ir_c} + \bar{\pi}_{ir_l}\right) = 1 - \sum_{j=1}^{4} \bar{\pi}_j \tag{18}$$

Dacă se urmăreşte şi evidenţierea pierderilor electromecanice în grupul electromotor-compresor, se recurge la randamentul electromecanic:

$$\eta_{em} = \frac{|l_i|}{|l_e|} \tag{19}$$

l_e fiind lucrul mecanic specific consumat pentru realizarea unui ciclu de funcţionare al instalaţiei. Rezultă imediat pierderile electromecanice:

$$\pi_{em} = |l_e| - |l_i| = (1 - \eta_{em})\,|l_e| \tag{20}$$

În consecinţă, bilanţul exergetic efectiv al I.C.V. este exprimat de relaţia:

$$|l_e| = |e_{qI}| + \pi_{vp} + \pi_{\Delta T_{cd-sr}} + \pi_{ir_c} + \pi_{ir_l} + \pi_{em} \tag{21}$$

După raportarea la l_e, se obţine randamentul exergetic efectiv al instalaţiei:

$$\eta_{E_e} = \frac{|e_{qI}|}{|l_e|} = \eta_{E_i} \cdot \eta_{em} = 1 - \left(\bar{\pi}'_{vp} + \bar{\pi}'_{\Delta T_{cd-sr}} + \bar{\pi}'_{ir_c} + \bar{\pi}'_{ir_l} + \bar{\pi}'_{em}\right) = 1 - \sum_{j=1}^{5} \bar{\pi}'_j \tag{22}$$

unde $\bar{\pi}'_j = \eta_{em}\,\bar{\pi}_j$ reprezintă ponderea unei pierderi oarecare în lucrul mecanic efectiv.

Pentru determinarea termenilor care intervin în bilanțul pierderilor provocate de ireversibilitate, se ține seama că:

$$\pi_{vp} = T_o(s_1 - s_4) - (i_1 - i_4) = \left(\frac{T_o}{T_c} - 1\right)(i_1 - i_4) \qquad (23)$$

$$\pi_{i'_c} = T_o(s_2 - s_1),\ \pi_{i'_I} = T_o(s_4 - s_{3'}) \qquad (24)$$

În ceea ce privește pierderea $\pi_{\Delta T_{cd-sr}}$, se procedează astfel [relația (14)]:

$$\pi_{\Delta T_{cd-sr}} = |e_{q_{cd-sr}}| - |e_{q_I}|$$

unde:

$$|e_{q_{cd-sr}}| = i_2 - i_{3'} - T_0(s_2 - s_{3'}) \qquad (25)$$

$$|e_{q_I}| = \left(1 - \frac{T_0}{T_I}\right)|q_{cd-sr}| = \left(1 - \frac{T_o}{T_I}\right)(i_2 - i_{3'}) \qquad (26)$$

Observînd că

$$|l_e| = \frac{|l_i|}{\eta_{iem}} = \frac{i_2 - i_1}{\eta_{iem}} = \frac{i_{2_s} - i_1}{\eta_c \cdot \eta_{iem}} \qquad (27)$$

se poate stabili o relație de legătură între randamentul exergetic și eficiența calorifică a instalației definite sub forma:

$$\varepsilon_c = \frac{|q_{cd-sr}|}{|l_e|} = \frac{i_2 - i_{3'}}{i_2 - i_1}\eta_{iem} \qquad (28)$$

Se observă imediat că

$$\eta_{iE_e} = \left(1 - \frac{T_0}{T_I}\right)\varepsilon_c = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{c_c}} \qquad (29)$$

unde:

$\varepsilon_{c_c} = \dfrac{T_I}{T_I - T_o}$ reprezintă eficiența calorifică a unui ciclu Carnot realizat între temperaturile T_o și T_I.

Se constată, deci, că mărimile η_{iEe} și ε_c se pot modifica pe baza unor legi diferite la variația diferiților parametri constructivi și funcționali, printre care se numără, în primul rînd, temperatura spațiului încălzit sau agentului purtător de căldură. De asemenea se observă că, spre deosebire de $\varepsilon_c > 1$, mărimea $\eta_{iE_e} < 1$ și ține seama de pierderile provocate de ireversibilitatea proceselor de lucru, adică reflectă corect gradul de perfecțiune termodinamică al instalației calorifice cu vapori.

Semnificația grafică a pierderilor care revin ireversibilității interne și externe este precizată în diagrama *T-s* (fig. 1, b), unde au fost hașurate într-un mod cît mai potrivit ariile suprafețelor care definesc aceste pierderi. Atrage în mod deosebit atenția semnificația grafică a pierderii $\pi_{\Delta T_{cd-sr}}$; aria care reprezintă această pierdere este inferioară ariei cuprinse între linia de condensare-subrăcire și orizontala definită de temperatura T_I, din următoarele motive:

— creșterea entropiei, datorită transferului ireversibil de căldură din condensator-subrăcitor, este dată de:

$$\Delta s_{\Delta T_{cd-sr}} = \frac{q_{cd-sr}}{T_I} - \Delta s_{cd-sr}$$

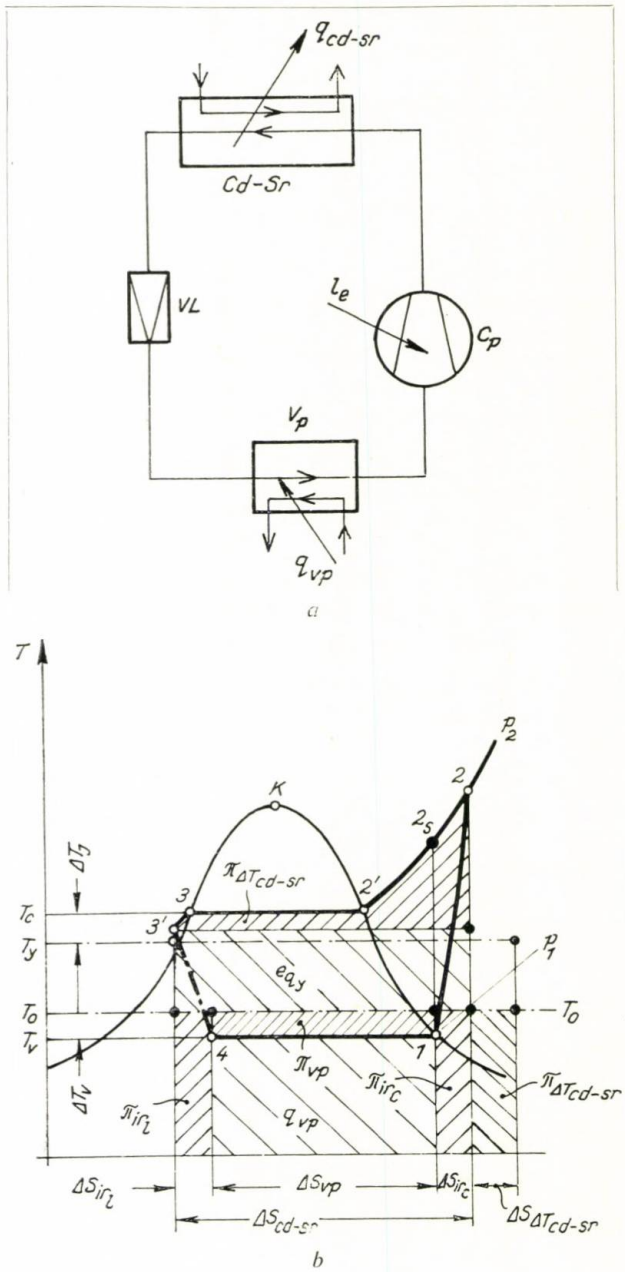


Fig. 1.

— pierderea de exergie, datorită diferenței finite de temperatură din condensator-subrăcitor, are valoarea:

$$\pi_{\Delta T_{cd-sr}} = T_o \cdot \Delta s_{\Delta T_{cd-sr}} = T_o\left(\frac{q_{cd-sr}}{T_I} - \Delta s_{cd-sr}\right)$$

— aria suprafeței cuprinse între linia 2—2'—3—3' și temperatura T_I este definită de:

$$q_{cd-sr} - T_I \cdot \Delta s_{cd-sr}$$

— diferența dintre aria menționată și pierderea $\pi_{\Delta T_{cd-sr}}$ este precizată de:

$$q_{cd-sr} - T_I \cdot \Delta s_{cd-sr} - \pi_{\Delta T_{cd-sr}} =$$
$$= \left(1 - \frac{T_o}{T_I}\right)(q_{cd-sr} - T_I \cdot \Delta s_{cd-sr}) > 0$$

ceea ce trebuia de altfel demonstrat.

Optimizarea temperaturii de condensare t_c.

Influența temperaturii de condensare asupra randamentelor și pierderilor provocate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale unei instalații calorifice cu vapori de freon-21(R-21) este arătată în figura 2. Curbele au fost ridicate în următoarele condițiuni: $t_o = +5°C$, $\Delta t_c = 7$ grd, $\Delta t_c = 20$ grd, $\Delta t_{sr} = 25$ grd și $\eta_{em} = 90\%$.

Se constată următoarele:

— la creșterea temperaturii de condensare ($t_c = 70...90°C$), randamentele exergetice prezintă valorile maxime $\eta_{E_i}^{max} = 51\%$ și $\eta_{E_e}^{max} = 45{,}9\%$, corespunzătoare temperaturii optime de condensare $t_c^{opt} = 80°C$. Existența acestei temperaturi este un rezultat al modului diferit de variație al ponderilor pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru:

— pe măsură ce t_c crește, ponderea pierderilor $\pi_{\Delta T_{cd-sr}}$ și π_{vp} provocate de transferul de căldură la diferență finită de temperatură în condensator-subrăcitor și vaporizator acuză o scădere; aceasta demonstrează că ritmul de creștere al valorilor absolute ale acestor pierderi este mai lent decît cel al lucrului mecanic de comprimare, astfel că, în final, ponderea pierderilor externe $\pi_e = \pi_{\Delta T_{cd-sr}} + \pi_{vp}$ se micșorează la amplificarea temperaturii de condensare;

— pierderile interne $\pi_i = \pi_{i_c} + \pi_{ir_l}$ se amplifică o dată cu t_c; rezultă, deci, că ritmul de creștere a valorilor absolute ale acestor pierderi este mai rapid decît cel al lucrului mecanic.

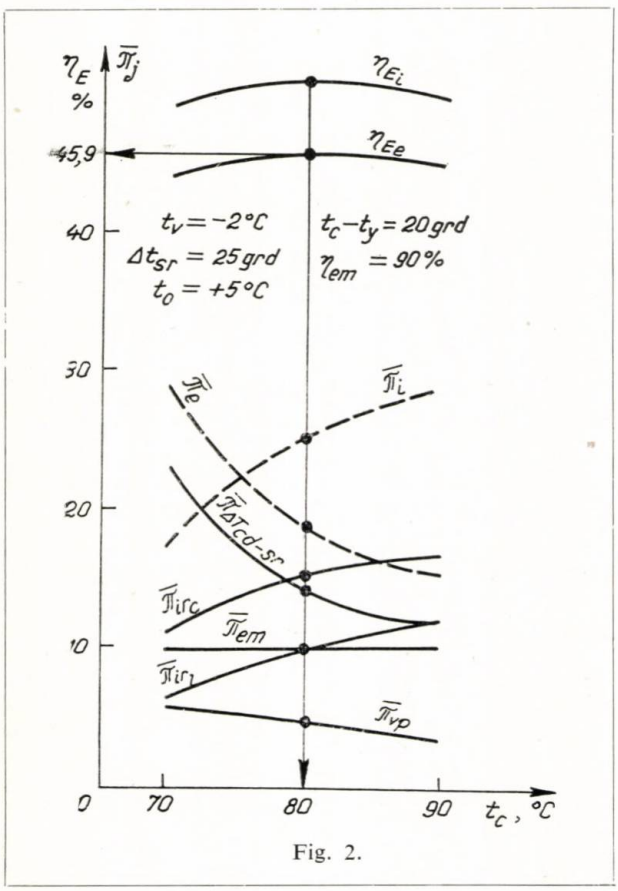


Fig. 2.

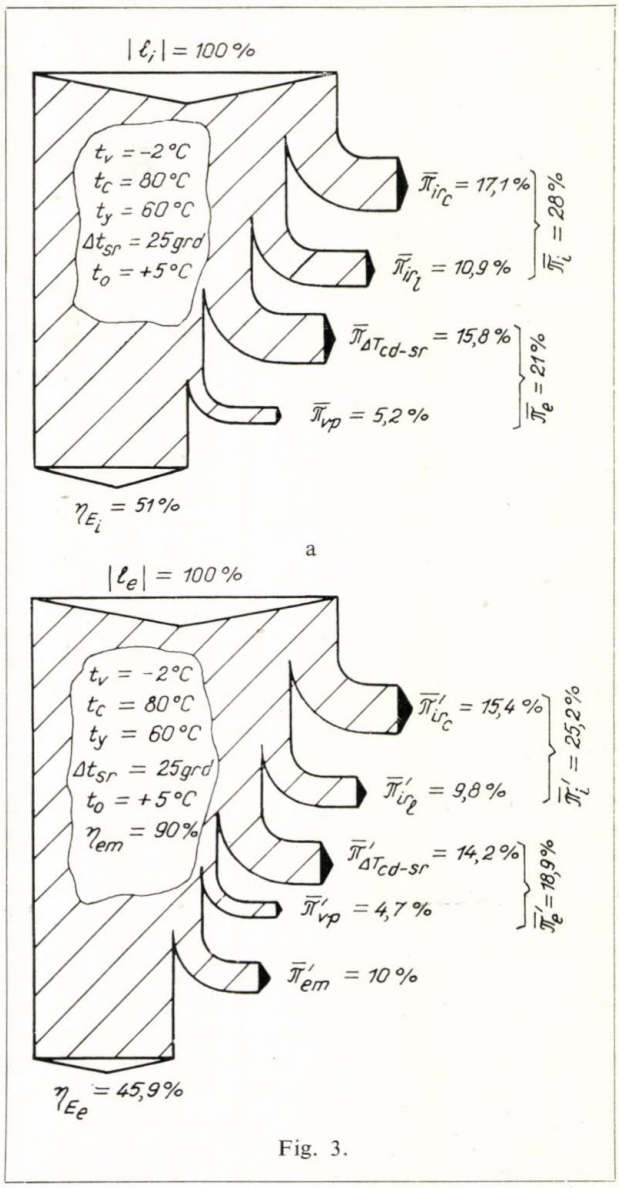


Fig. 3.

În consecință, modul diferit de variație al ponderilor pierderilor externe π_e, care scad, și al celor interne, care cresc la mărirea lui t_c, conduce la apariția unei valori optime a acestei temperaturi, pentru care suma ponderilor celor două categorii de pierderi este minimă, iar randamentul exergetic devine maxim.

Ponderea pierderilor în bilanțurile exergetice indicat și efectiv este arătată în fig. 3. Se constată că, în bilanțul exergetic indicat (figura 3, a), pierderile externe au o pondere de 21% din care $\bar{\pi}_{\Delta T_{cd-sr}} = 15{,}8\%$ și $\bar{\pi}_{vp} = 5{,}2\%$, iar cele interne de 28%, din care $\bar{\pi}_{i_c} = 17{,}1\%$ și $\bar{\pi}_{i_l} = 10{,}9\%$. Așadar, $\eta_{E_i} = 100 - (\bar{\pi}_e + \bar{\pi}_i) = 51\%$. În cazul bilanțului exergetic efectiv (fig. 3, b), apar pierderile electromecanice cu ponderea $\bar{\pi}'_{em} = 10\%$; pierderile externe au o pondere $\bar{\pi}'_e = 18{,}9\%$, iar cele interne $\bar{\pi}'_i = 25{,}2\%$, astfel că $\eta_{E_e} = 45{,}9\%$.

După cum rezultă din figura 4 modul de variație al lui η_{E_e}, în funcție de temperatura de condensare, este principial diferit de cel al eficienței calorifice care scade continuu la mărirea lui t_c. Se desprinde,

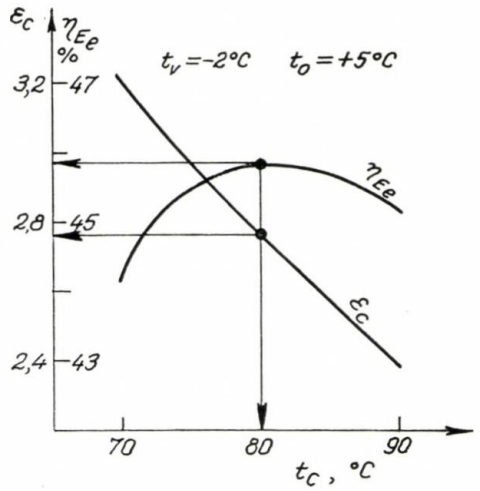


Fig. 4.

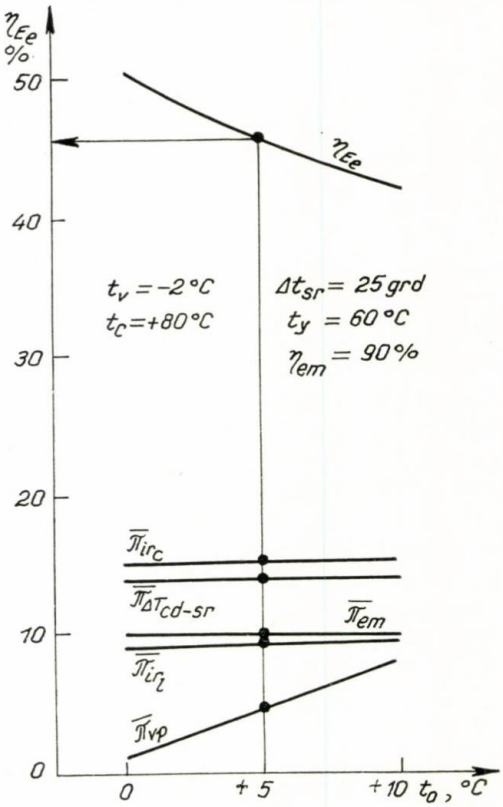


Fig. 5.

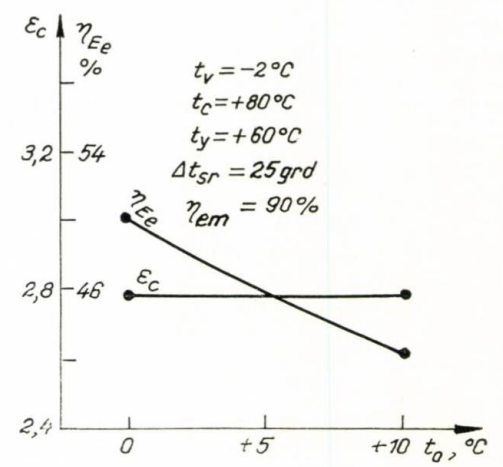


Fig. 6.

în mod firesc, concluzia că ε_c nu reflectă corect perfecțiunea termodinamică a instalației calorifice cu vapori la variația temperaturii de condensare.

Influența temperaturii mediului ambiant t_0

Considerînd un ciclu dat (t_v și t_c impuse), influența temperaturii mediului ambiant este arătată în figura 5. Se observă că mărirea acestei temperaturi ($t_0 = 0 \ldots +10°C$) exercită o influență negativă asupra economicității instalației calorifice. Aceasta este o consecință a amplificării pierderilor π_{vp}, ca urmare a creșterii ecartului de temperaturi care condiționează transferul de căldură în vaporizator. Celelalte pierderi acuză creșteri nesemnificative. Spre deosebire de η_{Ee}, care scade continuu la creșterea lui t_0, eficiența calorifică nu este afectată, aspect scos în evidență cu ajutorul figurii 6. Rezultă, deci, că mărimea ε_c nu ține seama, pentru un ciclu dat, de influența temperaturii mediului ambiant.

Concluzii

În lucrare, este dezvoltată o metodă originală de studiu a pompelor de căldură, cu comprimare de vapori, pe baza pierderilor provocate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru care compun ciclul de funcționare al acestora. Metoda are la bază atît bilanțul energetic al ciclului, cît și teorema Gouy-Stodola, cu privire la valoarea pierderii cauzate de ireversibilitatea internă a unui proces termodinamic. Se ajunge la fundamentarea teoretică a existenței, în condiții date, a unei temperaturi optime de condensare a agentului de lucru, pentru care suma ponderilor celor două categorii de pierderi este minimă. Sînt scoase în evidență limitele de aplicabilitate ale coeficientului de pompare a căldurii sau eficienței calorifice, ca mărime de apreciere a economicității pompelor de căldură. Sînt definite randamentele exergetice, indicat și efectiv, consecințe naturale ale bilanțului pierderilor provocate de ireversibilitate și sînt scoase în evidență modalitățile de calcul al termenilor care compun acest bilanț.

Metoda de studiu propusă poate servi la perfecționarea tehnicii de proiectare a pompelor de căldură, în vederea îmbunătățirii economicității lor.

Bibliografie

1. Nerescu, I., Radcenco, Vs. Analiza energetică a proceselor termice. Ed. Tehnică, 1970.
2. Radcenco, Vs., Nicolescu, Tr., Nerescu, I. Posibilități de optimizare a caracteristicilor pompelor termice. Comunicare prezentată la a XIII-a sesiune științifică a I.P.B., mai, 1970.
3. Gouy, G. Sur l'énergie utilisable. Journal de physique, 1889, II, 8.
4. Stodole, A. Dampf-und Gasturbinen, 6, Auflage, 1924.
5. Sokolov, E., Brodianskii, V. Energheticeskie osnovî transformații tepla i proțessov ohlajdenia. Izd-vo Energhia, 1968.

Galina Mândru, Elena Popescu şi Adriana Munteanu

Încercări de coroziune pe aliajul Zircaloy-2 în apă la temperatură ridicată

Aliajele de zirconiu ocupă un loc important în construcţia reactoarelor nucleare. O largă utilizare au căpătat aliajele denumite „Zircaloy", dintre care Zircaloy-2 şi Zircaloy-4 prezintă o importanţă practică deosebită. Aceste aliaje dau rezultate bune în reactoarele răcite cu apă sub presiune (P.W.R.), unde temperatura se menţine sub 300°C.

Pentru reactoarele de putere, ce lucrează la temperaturi mai mari de 300°C, s-au dezvoltat aliaje binare şi ternare, ca: Zr-Nb, Zr-Cu, Zr-Fe-Cu, Zr-Fe—Cr şi altele.

Deşi literatura prezintă numeroase date privind cercetarea comportării la coroziune a aliajelor de zirconiu, există relativ puţine informaţii privind comportarea acestor aliaje la temperaturi în jur de 300°C [1—6]. Aceste lucrări se referă, în general, la teste efectuate în mediu apos neutru. Or, este cunoscut că în circuitul primar al reactoarelor răcite cu apă presurizată, se utilizează un mediu apos alcalin (alcalinizare cu LiOH) în scopul împiedicării depunerii produşilor de coroziune (proveniţi în special din aliaje feroase) pe conducte şi teci.

Scopul acestei lucrări este studiul comportării la coroziune a aliajului Zircaloy-2 în mediu apos alcalin, la temperatura de 300°C, presiunea 90 atm.

TEHNICA EXPERIMENTALĂ

Modul de lucru

Experimentările de coroziune s-au efectuat, în condiţii statice, într-o autoclavă din oţel inoxidabil de 2 l capacitate.

S-a lucrat la temperatura de 300°C, presiunea 85—90 atm. S-a utilizat apă demineralizată şi dezaerată, cu următoarele caracteristici:

pH = 9,5—10, conductivitatea iniţială = 0,5—1 μs. cm^{-1}.

Alcalinizarea soluţiei s-a făcut cu LiOH. Durata experimentărilor a fost de 2 480 ore. Viteza de coroziune s-a determinat prin metoda gravimetrică, iar cantitatea totală de hidrogen degajat, prin calcul. Morfologia şi distribuţia hidrurilor în metal au fost examinate prin microscopie optică.

Pregătirea probelor

S-au utilizat probe din ţeavă cu dimensiunile ⌀ 15 / ⌀ 13 x 10 mm. După o degresare efectuată într-un amestec de benzen, acetonă şi alcool, s-a efectuat decaparea suprafeţei într-o soluţie apoasă de 60% HNO_3 şi 10% HF. Prin decapare, s-a înlăturat un strat de metal de circa 36—40 μ grosime. Apoi, probele au fost spălate, uscate şi cîntărite cu o precizie de $\pm 10^{-5}$g.

Rezultate experimentale

Cinetica de coroziune

Cinetica de reacţie a aliajelor de zirconiu în apă, în general, se caracterizează prin prezenţa a două perioade:

a. Perioada de formare a unei pelicule de oxid protector şi aderent de culoare neagră. Este perioada de pretranziţie.

b. Perioada a doua, caracterizată printr-o creştere bruscă a coroziunii şi formarea unui strat de oxid de culoare albă neaderentă — perioada de posttranziţie.

Procesul de coroziune în ambele etape se supune ecuaţiei empirice:

$$\Delta m = Kt^n$$

unde:

m este creşterea în greutate pe unitatea de suprafaţă, mg / dm^2;

t — timpul în zile;

K — constantă ce caracterizează grosimea minimă a filmului de oxid necesară pentru protecţia metalului;

n — constantă care caracterizează comportarea la coroziune;

n — 0,3, pentru legea de oxidare cubică;

n — 0,5 — parabolică;

n — 1, — lineară.

Cinetica de oxidare este influenţată de numeroşi factori, ca: temperatura, presiunea, starea suprafeţei metalului, starea metalurgică a materialului, impurităţile din material şi distribuţia lor, compoziţia mediului. Această dependenţă strînsă a cineticii de coroziune de condiţiile concrete de experimentare explică faptul că, deşi există numeroase lucrări experimentale, nu se poate stabili o teorie unitară privind legile de oxidare.

Cinetica de coroziune privind aliajul studiat în această lucrare rezultă din tabela 1 şi curbele prezentate în figurile 1 şi 2. Pentru comparaţie, în figurile 3 şi 4 se arată curbele cineticii de coroziune pentru Zircaloy-2, la diferite temperaturi obţinute de H., Coriou—CEN Saclay şi S., Kass—Westinghouse [4].

Tabela 1

DATELE EXPERIMENTALE PRIVIND COROZIUNEA ALIAJULUI ZIRCALOY-2.

t, zile	ΔG, mg/dm²	K, mg/dm², zi	n
6	8,49	1,41	0,301
16,6	11,05	0,68	0,287
30,4	12,91	0,426	0,283
41	14,91	0,365	0,3
54	22,07	0,41	0,376
62	21,5	0,347	0,358
80	19,87	0.247	0,3181
87	19,5	0,224	0,303
94	23,77	0,254	0,349
103	22,55	0,218	0,328

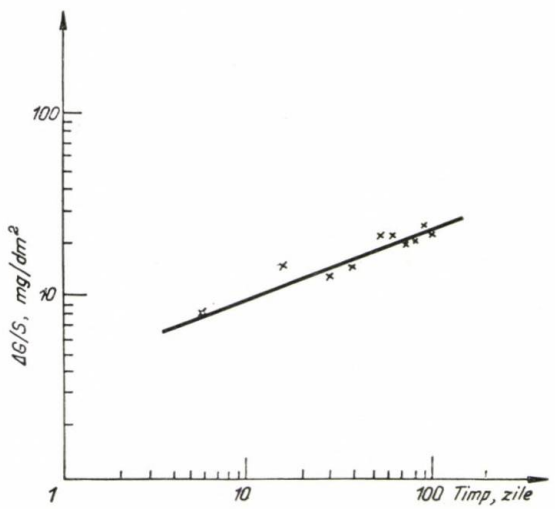


Fig. 1. Cinetica de coroziune a Zircaloy-2 la 300°C în mediu apos alcalin (pH 9,5—10), G = $f(t)$,

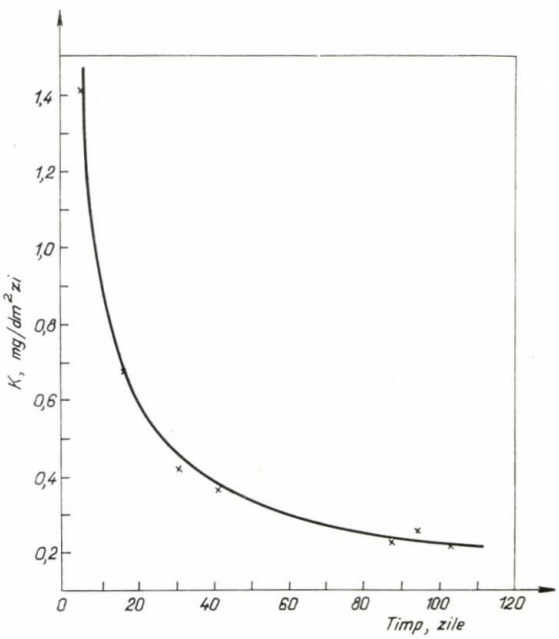


Fig. 2. Cinetica de coroziune a Zircaloy-2 la 300°C în mediu apos alcalin (pH = 9,5—10), $k = f(t)$.

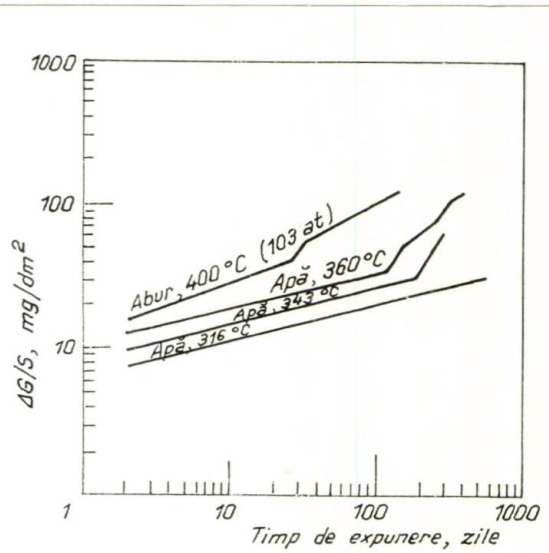


Fig. 3. Cinetica de coroziune pentru Zircaloy-2 la diferite temperaturi (CEN-Saclay).

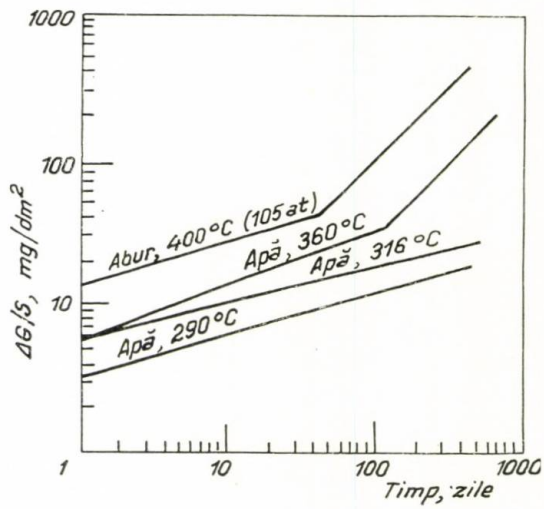


Fig. 4. Cinetica de coroziune pentru Zircaloy-2 la diferite temperaturi (Westinghouse — S. Kass).

Se observă că valorile, pentru creşterea în greutate, obţinute de autori, sînt apropiate ca valoare de cele citate în literatură.

Cu ajutorul ecuaţiei empirice privind cinetica de coroziune, se poate calcula constanta n, care caracterizează comportarea la coroziune. Înlocuind termenii din relaţia amintită, cu valorile experimentale obţinute, rezultă valoarea coeficientului, $n \cong 0{,}29 - 0{,}37$, deci apropiată de $n = 0{,}3$ (tabela 1). Aceasta demonstrează că oxidarea aliajului Zircaloy-2, în perioada de pretranziţie, urmează o lege cubică.

Absorbţia de hidrogen

Hidrogenul joacă un rol important în coroziunea aliajelor de zirconiu în apă şi vapori.

În cursul reacţiei de coroziune:

$$Zr + 2\,H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4\,H$$

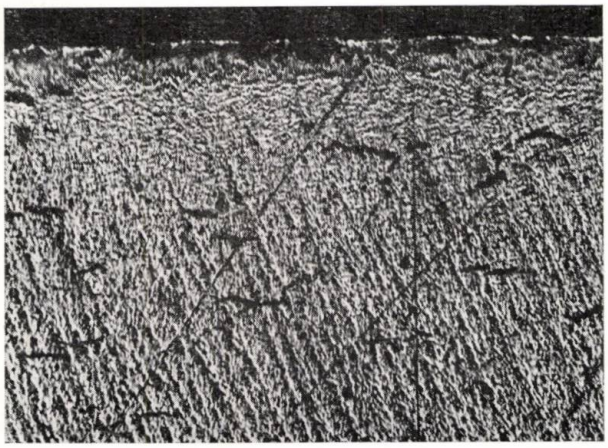


Fig. 5. Probă de Zircaloy-2 corodată 2 480 ore în mediu apos (×420).

Fig. 6. Probă de Zircaloy-2 corodată 2480 ore în mediu apos (×420).

o parte din hidrogenul eliberat difuzează prin stratul de oxid de zirconiu în metal, pentru a forma hidrura, conform reacției:

$$Zr + 2H \rightarrow ZrH_2$$

Difuziunea hidrogenului în metal este extrem de rapidă, astfel încît poate pătrunde în profunzimea metalului, pe distanțe de ordinul centimetrilor, după cîteva săptămîni de expunere [7].

În funcție de temperatură și condițiile de lucru, hidrura de zirconiu poate avea compoziția $ZrH_{1,5}$ — $ZrH_{1,9}$.

Cînd conținutul de hidrogen depășește solubilitatea-limită (95 p.p.m. la 300°C pentru Zircaloy-2), proprietățile mecanice ale materialului sînt afectate de prezența precipitatelor de hidrură.

Referitor la cantitatea de hidrogen absorbită de metal în timpul coroziunii, părerile sînt diferite.

Astfel, H. C o r i o u consideră că, pentru expuneri de lungă durată, Zircaloy-2 absoarbe aproximativ 50% din hidrogenul degajat la oxidare [4].

Alți autori arată că aproximativ 65% din hidrogenul degajat este absorbit de metalul expus în soluție alcalină apoasă la 300°C [8].

D a w s o n J. K. și colaboratorii susțin că Zircaloy-2 absoarbe circa 100% din hidrogenul produs prin coroziune, pînă la o creștere în greutate de circa 10 mg / dm². Rata de absorbție descrește apoi, iar după punctul de tranziție, crește din nou, astfel încît pentru expuneri lungi, se poate considera că circa 50% din hidrogenul degajat sînt absorbite de metal [7].

Hidrurile formate în timpul reacției de coroziune au fost puse în evidență prin studiu metalografic (fig. 5, 6).

Se observă precipitate de hidruri sub formă de plachete alungite, paralele între ele, orientate în majoritatea lor circumferențial. Această tendință de orientare preferențială are o consecință nefastă asupra proprietăților mecanice ale aliajului. Efectul este de mare importanță în reactor, unde hidrurile se orientează perpendicular pe planele radiale în tuburi și influențează defavorabil ductilitatea materialului.

Concluzii

S-au efectuat cercetări privind comportarea la coroziune a aliajului Zircaloy-2 în mediu apos alcalin, la temperatura de 300°C, presiune 90 atm.

S-a examinat cinetica de coroziune și s-a constatat că, în perioada de pretranziție, coroziunea aliajului Zircaloy-2 urmează o lege cubică. Aliajul Zircaloy-2 are o bună comportare la coroziune, în mediu apos, la temperaturi relativ coborîte (300°C), creșterea în greutate după 103 zile de testare fiind de 22,55 mg/dm².

Transformările structurale ce au loc în urma procesului de coroziune au fost puse în evidență prin studii metalografice. Hidrurile formate au formă de plachete alungite cu orientare circumferențială.

Bibliografie

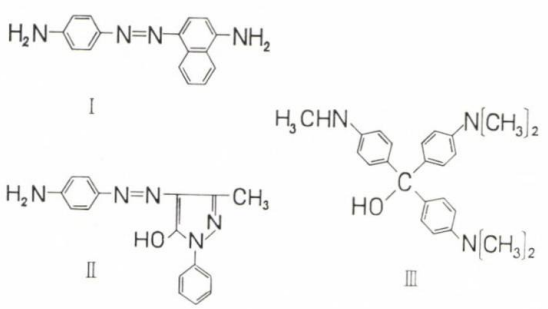
1. C o x, B., Journal of Nuclear Materials, **25**, nr. 3, 1968, p. 310.
2. C o x, B., Journal of Nuclear Materials, **30**, nr. 4, 1969, p. 321.
3. K a s s, S., Journal of Nuclear Materials, **29**, nr. 3, 1969.
4. C o r i o u, H. „Etude du comportement des alliages de zirconium dans l'eau et la vapeur surchauffée", conf. Paris, 1966.
5. F l i n t, O., Corrosion, **16**, nr. 5, 1960, p. 229.
6. B e r r y, E. W a r r e n, „Corrosion in nuclear applications", New York—London—Sidney—Toronto, 1971.
7. D a w s o n, J. K., The Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy", Geneva, **9**, P/158, 1964.
8. M u r g a t r o y d, R. A. W i n t o n, J., Journal of Nuclear Materials **23**, nr. 3, 1967.

* * *

Metil violetul — reactiv pentru determinarea bioxidului de sulf din atmosferă.

Bioxidul de sulf poluant, mult răspîndit, pune mari probleme, pentru rezolvarea cărora este necesară o cît mai precisă şi rapidă cunoaştere a concentraţiei sale. Datorită faptului că metodele actuale de analiză, deşi sensibile şi specifice, ca metoda cu pararosanilină [1], sînt complicate ca tehnică de lucru, nu dau un răspuns rapid şi sînt supuse, în mare măsură, interferenţelor cu alţi poluanţi, s-a încercat, în laboratorul de difuzie turbulentă, chimia aerului, radioactivitatea mediului ambiant din cadrul Institutului de Meteorologie şi Hidrologie, Bucureşti, elaborarea unor metode de determinare care să elimine o parte din aceste dezavantaje. În acest sens, se pot cita rezultatele obţinute cu 4—(4—aminofenilazo)—1—naftilamina (I) [2] şi cu 4(4-aminofenilazo)-1-fenil-3-metilpirazol--5-onă (II) [3]. Aceşti reactivi, deşi prezintă avantajul că dau o reacţie instantanee, au o sensibilitate mai mică decît cea a metodei West şi Gaeke, şi sînt supuşi, în aceeaşi măsură ca şi aceasta, interferenţelor cu oxizii de azot.

Ţinînd cont de aceasta, în lucrarea de faţă se propune utilizarea N, N′, N″—pentametil-4, 4′, 4″-amino-trifenilcarbinolului (III), (cunoscut şi ca Violet de Metil N, C.I.42535), ca reactiv pentru determinarea bioxidului de sulf. Acest reactiv prezintă, pe lîngă o sensibilitate comparabilă cu cea a metodei West şi Gaeke, avantajul de a da un răspuns rapid şi de a fi, în foarte mică măsură, supus interferenţei cu oxizii de azot.



Avîndu-se în vedere o serie de observaţii calitative asupra reacţiei cu bioxidul de sulf, s-a căutat, ca prin măsurători sistematice, să se stabilească condiţiile optime de apariţie şi de determinare spectrofotometrică ale compusului format.

Spectrele ligandului

Soluţiile pentru măsurătorile optice au fost preparate prin diluarea unor soluţii de colorant 0,1%, tampon KCl 5% în HCl 1 : 10, şi CH_2O 10%, astfel că, în final, soluţia, căreia i s-a determinat spectrul de absorbţie, avea o concentraţie de 0,002% colorant, 4% tampon şi 0,4% formaldehidă. Spectrele au fost trasate cu ajutorul unui spectrofotometru tip „Spekol" — Carl Zeiss — Jena", folosind ca martor apa distilată (fig. 1 a).

Spectrele compusului

Măsurătorile optice asupra compusului s-au făcut în aceleaşi condiţii ca şi în cazul ligandului, adăugîndu-se o soluţie de Na_2SO_3 stabilizată în tetracloromercuriat de sodiu (TCM), astfel că, în final, concentraţia de SO_2 a fost de 2,5 μg / ml. Spectrele au fost trasate folosind ca martor atît apa (fig. 1 b), cît şi o soluţie de ligand lipsită de bioxid de sulf (fig. 1c).

Analizînd spectrele, se vede că, atît maximul de absorbţie a ligandului, cît şi cel al compusului se găsesc la 590 nm., valoare care a fost aleasă ca optimă şi menţinută pe tot parcursul determinărilor.

Studiul influenţei *p*H-ului

Influenţa *p*H-ului a fost studiată în soluţii netamponate, prin adăugarea de cantităţi variabile de HCl şi NaOH, ceilalţi parametri ai reacţiei (colorant, formaldehidă şi sulfit) menţinîndu-se constanţi.

Controlul *p*H-ului s-a făcut cu un *p*H-metru Electrofact 53 A. Curba variaţiei extincţiei, funcţie de *p*H, este prezentată în figura 2, din care reiese că extincţia este maximă pe domeniul 1,0 — 1,5 unităţi de *p*H.

Pentru continuarea determinărilor, s-a ales ca optimă valoarea de 1,3 unităţi de *p*H, valoare căreia

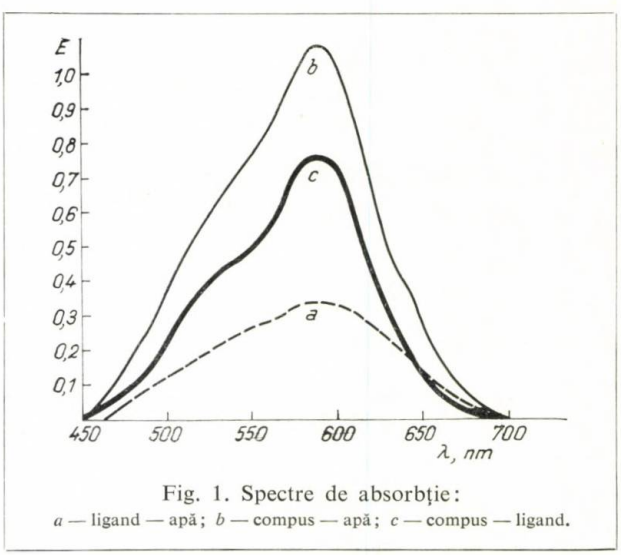


Fig. 1. Spectre de absorbţie:
a — ligand — apă; *b* — compus — apă; *c* — compus — ligand.

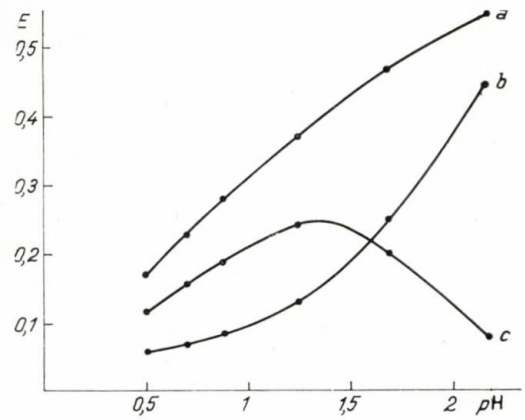


Fig. 2. Influența *p*H-ului asupra reacției metil violet — SO_2:
a — proba — apă; *b* — martor — apă; *c* — proba — martor.

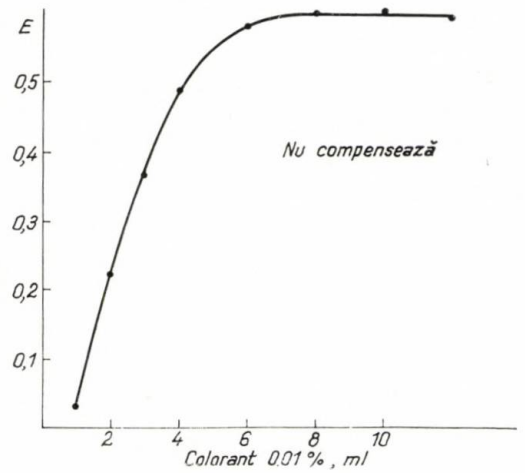


Fig. 3. Influența concentrației colorantului.

îi corespund 0,75 ml tampon 5% KCl 1 : 10, la un volum al probei de 25 ml.

Studiul influenței concentrației colorantului

Acest studiu s-a făcut în condițiile menținerii constante a parametrilor de reacție stabiliți anterior. Concentrația colorantului a fost variată între limitele 0,0004% și 0,0048%, rezultatele fiind reprezentate grafic în figura 3.

Din alura curbei, se poate trage concluzia că, de la concentrația de 0,032%, densitatea optică nu mai crește, fapt ce a determinat pe autori să aleagă drept concentrație optimă, valoarea de 0,004% colorant, respectiv 1,0 ml colorant 0,1% la o probă de 25 ml.

Studiul influenței concentrației de formaldehidă

Influența concentrației de CH_2O a fost studiată în condițiile stabilite anterior ca optime, variind concentrația acesteia între limitele 0,008 și 1,2%.

Din figura 4, reiese că mărirea concentrației de CH_2O peste 0,2% nu influențează în sensul măririi densității optice a compusului, fapt ce a determinat pe autori să aleagă ca optimă, valoarea de 0,3% (0,75 ml CH_2O 10% la balon cotat de 25 ml).

Prepararea reactivului și stabilitatea compusului în timp

Pentru prepararea reactivului de lucru, s-a procedat conform celor stabilite mai sus, amestecîndu-se 40 ml soluție colorant 0,1% cu 30 ml soluție tampon 5% KCl în HCl 1 : 10, și cu 30 ml soluție CH_2O 10%. Reactivul, astfel preparat, s-a lăsat timp de 30 min pentru stabilizare, și apoi s-au luat cîte 2,5 ml pentru fiecare probă de 25 ml.

S-au preparat probe cu un conținut de 0,8 μg SO_2 / ml., cărora li s-a urmărit stabilitatea în timp, făcîndu-se citiri, în paralel, pentru martor — apă, compus — apă și compus-martor.

Analizînd curbele de extincție în funcție de timp, trasate în aceste condiții, se vede că reacția se dezvoltă în timp, atingîndu-se un palier în timp de 5 minute, după care extincția compusului față de apă rămîne constantă, timp de circa 10 min (fig. 5 b), și apoi scade linear, ca după 60 minute, să fie cu 16% mai mică. În acest timp, extincția martor — apă crește cu circa 28% (fig. 5 a). Acest fapt face ca extincția compus — martor să rămînă constantă un timp foarte scurt și să scadă după 60 minute cu circa 44%.

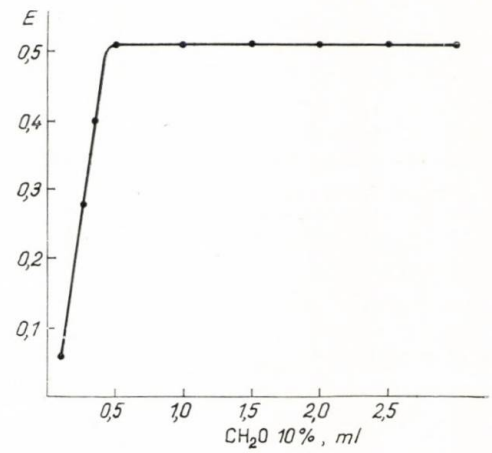


Fig. 4. Influența concentrației de aldehidă formică.

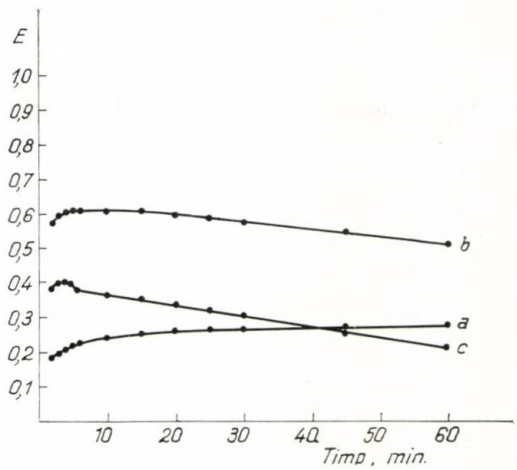


Fig. 5. Stabilitatea în timp:
a — martor — apă ; *b* — probă — apă; *c* — probă — martor.

Analizînd aceste date, se vede că, pentru stabilirea unei curbe de etalonare, este necesar ca citirile să se facă față de apă într-un interval de 5—15 min de la prepararea soluțiilor de măsurat, citirea față de martor fiind mai dificilă, datorită variațiilor de sens contrar, pe care le suferă extincțiile martorului și ale probelor în timp.

Tot din studii de laborator, s-a constatat că reactivul preparat este stabil timp de 7—8 zile, după care extincția martorului față de apă capătă valori mari, de circa 0,6—0,7 unități de absorbanță, fapt care face ca valorile curbei de etalonare să fie deplasate în domeniul de nesiguranță al aparaturii optice de măsură.

Verificarea legii Lambert-Beer

Ținînd seama de concluziile anterioare și de faptul că, în condițiile de lucru, concentrațiile de TCM cuprinse între 0,01 și 0,1 M nu produc fenomene de interferență, s-a considerat că, pentru reținerea bioxidului de sulf din atmosferă, poate fi utilizată o soluție de TCM 0,04 M, căreia, pentru evitarea unor eventuale interferențe cu metalele grele, i se adaugă 0,07 g EDTA / 1000 ml. [1].

Pentru stabilirea curbei de calibrare, s-au adăugat, în baloane de 25 ml, cantități variabile dintr-o soluție de sulfit de sodiu, cu un conținut de 10 μg SO_2 / ml, determinat prin titrare cu iod — tiosulfat, și stabilizată în TCM, astfel încît concentrațiile finale au fost cuprinse între 0 și 2,0 μg SO_2 / ml.

Citirile s-au făcut după adăugarea a 2,5 ml reactiv, față de apă (fig. 6 a) și față de martor (fig. 6 b), la 590 nm în cuve de 1 cm.

Din analiza datelor experimentale, se constată că variația extincției cu concentrația este lineară atît în cazul în care măsurătorile se fac în funcție de apă, pe domeniul de concentrație 0—2,0 μg SO_2 / ml, cît și în cazul în care acestea se fac în funcție de martor, pe domeniul de concentrație 0,06—2,0 μg SO_2 / ml.

În aceste condiții, coeficientul molar de extincție este de 64.000 față de apă și de 32.000 față de martor, valori care se pot compara cu cele obținute prin metoda cu pararosanilină, de 47.700 și, respectiv, 36.000 [4].

Determinarea raportului molar de combinare și a constantei de instabilitate s-a făcut folosind metoda rațiilor molare Yoe — Jones, și, respectiv, metoda Sachelaridis (fig. 7), cînd s-au folosit soluții de SO_2 și de ligand, cu o concentrație de $1{,}54 \times 10^{-4}$M, stabilindu-se valorile acestora ca fiind de 1 : 2 și, respectiv, $1{,}69 \times 10^{-7}$.

Studiul interferențelor

În urma cercetărilor de laborator, s-a constatat că reacția este supusă interferențelor cu H_2S, interferență ce se elimină în mod automat prin faptul că, în timpul colectării în soluții ce conțin TCM, ionul S^{2-} este precipitat cantitativ ca HgS, greu solubilă.

Plecînd de la premiza că alți poluanți ce pot interfera sînt oxizii de azot și că, pentru evitarea fenomenului, sînt indicați ca agenți de mascare *o*-toluidina [5] sau acidul sulfamic [6], s-au făcut încercări de laborator, pentru a determina utilitatea și influențele utilizării acestora. Din studiile efectuate,

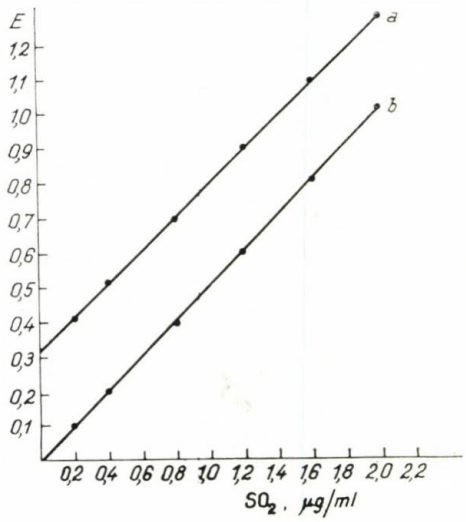


Fig. 6. Verificarea legii Lambert—Beer: *a* — probă — apă; *b* — probă — martor.

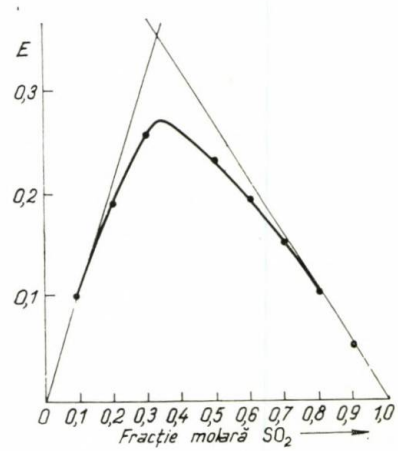


Fig. 7. Determinarea raportului molar de combinare.

s-a observat că pierderile sînt de ordinul a 7% la un raport $NO_2 : SO_2$ de 10 : 1. În condiții similare de concentrație de oxizi de azot, metoda cu pararosanilină prezintă pierderi de 100% în lipsa agenților de mascare, de 65% în prezența *o*-toluidinei și de 10% în prezența acidului sulfamic [7]. (fig. 8)

Această observație, cît și datele din literatură, care arată că adăugarea de agenți de mascare duce ea însăși, în cazul pararosanilinei, la o scădere a sensibilității metodei, cu 15% [4], ne-a determinat să tragem concluzia că, în condiții normale, efectele oxizilor de azot asupra reacției metil violetului cu bioxidul de sulf pot fi neglijate.

Ținînd seama că principalul dezavantaj al metodei este stabilitatea redusă în timp, datorată, în special, creșterii absorbției martorului, s-au făcut o serie de încercări referitoare la posibilitatea de stabilizare a martorului și a compusului, prin adăugare de azotit de sodiu și s-a stabilit că o cantitate de 0,5 ml $NaNO_2$ 1 M are efecte favorabile în acest sens.

Pentru stabilirea acestor efecte, s-au trasat noi spectre (fig. 9), observîndu-se o oarecare aplatizare a lor și o deplasare a maximului de absorbție, de la 590 nm pe o bandă cuprinsă între 600 și 610 nm.

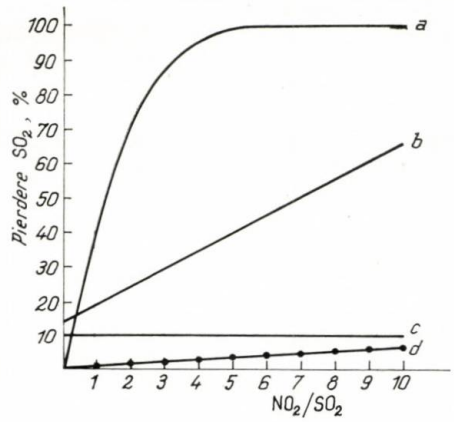


Fig. 8. Influenţa oxizilor de azot:
a — P.R.A — fără agent de mascare; *b* — P.R.A-*O*-toluidină; *c* — P.R.A.-acid sulfamic; *d* — violet de metil — fără agent de mascare.

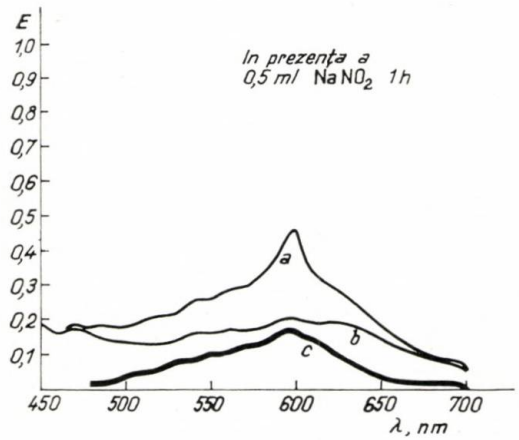


Fig. 9. Spectre de absorbţie în prezenţa azotitului de sodiu:
a — proba — apă; *b* — martor — apă; *c* — proba — martor.

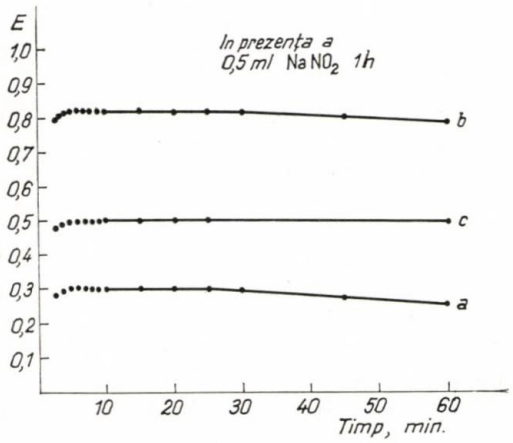


Fig. 10. Stabilitatea în timp în prezenţa azotitului de sodiu:
a — martor — apă; *b* — probă — apă; *c* — proba martor.

Stabilitatea în timp a crescut la 25 de minute, timp în care atît martorul, cît şi proba, păstrează o valoare constantă a extincţiei (fig. 10), valoare care, apoi, scade linear, ca după 60 de minute, să fie mai mică cu circa 0,04—0,07 unităţi de absorbanţă.

În aceste condiţii, verificarea legii Lambert — Beer a dus la concluzia că ea se respectă pe domeniul

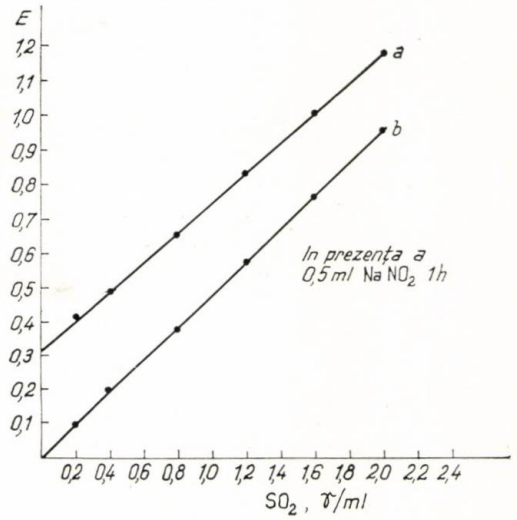


Fig. 11. Verificarea Legii Lambert—Beer:
a — probă — apă; *b* — probă — martor.

0—2,0 şi 0,06—2,0 μg SO_2 / ml (fig. 11), cînd comparaţia se face faţă de apă, respectiv faţă de martor. Coeficienţii molari de extincţie au valorile 61.000 şi, respectiv, 32.000, la 605 nm, în cuve de 1 cm.

Analizînd aceste date, propunem ca mod de lucru adăugarea a 2,5 ml reactiv şi aducerea balonului aproape de cotă; stabilizarea timp de 5 minute a soluţiei, adăugarea a 0,5 ml de $NaNO_2$ 1 M, operaţie după care se aduce la semn şi se efectuează determinarea spectrofotometrică la 605 nm. În aceste condiţii, citirea se poate face faţă de apă sau faţă de martor în circa 25 min, timp în care atît compusul, cît şi martorul, sînt stabili.

Concluzii

Metoda propusă se dovedeşte a fi aplicabilă în practică pentru determinările de rutină ale SO_2 din atmosferă, avînd avantajul că permite un mod de lucru suficient de simplu, sensibilitate mărită, răspuns rapid în timp şi o foarte bună toleranţă faţă de oxizii de azot.

Faptul că soluţia tampon, colorantul şi formaldehida se preamestecă, pentru a forma reactivul, comportamentul în timp şi comportamentul faţă de oxizii de azot, ne face să presupunem că mecanismul de reacţie este diferit faţă de cel propus în cazul reacţiei bioxidului de sulf cu pararosanilină. [8].

Modul de lucru simplu, în special cel din prima variantă, arată, dat fiind şi timpul de răspuns rapid, că reactivul propus poate fi folosit în analizoarele spectrofotometrice automate.

Bibliografie

1. West, P. W. şi Gaeke, G. C. Anal. Chem. **28**, 1956, p. 1 815.
2. Baiulescu, G., Mărcuţă, P. şi Marinescu, D. intern. J. Environ Anal. Chem. **2**, 1973, p. 203.
3. Baiulescu, G. şi Mărcuţă, P. Rev. Chim. **24**, nr. 8, 1972, p. 643.
4. Scaringelli, F. P., Saltzman, B. E. şi Frey, S. A. Anal. Chem. **39**, 1967, p. 1 709.
5. West, P. W. şi Ordoveza, P. E. Anal. Chem. **34**, 1962, p. 1 324.
6. Zurlo, N. şi Griffini, A. M. La Medicina del Lavoro **5**, 1962, p. 330.
7. Pate, J. B., Swanson, G. A. şi Lodge, J. P. Jr. Anal. Chem. **37**, 1965, p. 942.
8. Nauman, R. V. şi West, P. W. Anal. Chem. **32**, 1960, p. 1 308.

R. Nuțiu

Dozarea în amestec a acidului tioglicolic, ditiodiglicolic și tiodiglicolic

În continuarea preocupărilor [1] privind dozarea impurităților din acidul tioglicolic tehnic, impurități ce se formează ca produse secundare în procesul de fabricație și care influențează extrem de mult calitatea preparatelor pentru ondulația chimică a părului [2], prin prezenta lucrare s-a urmărit dozarea acidului ditiodiglicolic și tiodiglicolic în amestec cu acidul tioglicolic dozare care nu este citată în literatură.

Bazat pe faptul că toate cele trei componente se pot doza cu soluția de bromat-bromură, în prezența metiloranjului, în limita unor erori acceptabile (primele două componente au fost dozate prin lucrarea anterioară [1], s-a urmărit realizarea unei metode de dozare a amestecului de acid tioglicolic, ditiodiglicolic și tiodiglicolic pe următorul principiu:

Pe o probă, se dozează amestecul celor trei componente cu soluția de bromat-bromură, conform ecuațiilor (1)—(3), iar pe o altă probă, se dozează acidul tioglicolic cu o soluție de iod (ecuația 4). Cantitatea de acid ditiodiglicolic existentă în produs se dozează pe o a treia probă, cu iod, ca sumă a acidului tioglicolic inițial și a celui provenit din acidul ditiodiglicolic, după reducerea acestuia cu zinc și acid clorhidric (4):

$$HS{-}CH_2{-}COOH + BrO_3^{\ominus} \xrightarrow{Br^{\ominus}+H^{\oplus}} \rightarrow HO_3S{-}CH_2{-}COOH + Br^{\ominus} \quad (1)$$

$$3(HOOC{-}CH_2)_2S_2 + 5BrO_3^{\ominus} + 3H_2O \xrightarrow{Br^{\ominus}+H^{\oplus}} \rightarrow 6HO_3S{-}CH_2{-}COOH + 5Br^{\ominus} \quad (2)$$

$$3(HOOC{-}CH_2)_2S + BrO_3^{\ominus} \xrightarrow{Br^{\ominus}+H^{\oplus}} 3(HOOC{-}CH_2)_2SO + Br^{\ominus} \quad (3)$$

$$(HOOC{-}CH_2)_2S_2 + 2e^{\ominus} + 2H^{\oplus} \rightarrow 2HOOC{-}CH_2{-}SH$$

$$2HS{-}CH_2{-}COOH + I_2 \rightarrow \begin{matrix} HOOC{-}CH_2{-}S \\ | \\ HOOC{-}CH_2{-}S \end{matrix} + 2HI \quad (4)$$

În vederea elaborării acestei metode, a fost urmărită și dozarea cu soluția de bromat — bromură a acidului tiodiglicolic.

Dozarea cu iod, în urma reducerii acidului ditiodiglicolic cu zinc și acid clorhidric la acidul tioglicolic, are la bază rezultatele obținute într-o lucrare anterioară [3].

Modul de lucru

Reactivi necesari: soluții de iod N/10, $Na_2S_2O_3$ N/10, $KBrO_3$—KBr N / 5 și N / 10, metiloranj 0,1%, amidon 0,5%, HCl 25%, HCl 10% și 5%.

Acidul tioglicolic folosit a fost cel livrat de firma Merck, proaspăt distilat (p.f. 115—116° / 20 mm), în concentrație de aproximativ 80%.

Acidul ditiodiglicolic a fost preparat după S t o n e r și G r e g g [4] și folosit în lucrarea anterioară [1].

Acidul tiodiglicolic a fost preparat după metoda descrisă de L o v e n [5] și A n d r e a s c h [6]. După recristalizare din benzen-acetat de etil (1 : 1), punctul de topire a fost identic cu cel citat de autori (129°C). Produsul corespunde analizei elementare de carbon și hidrogen, iar la dozarea cu o soluție de hidroxid de sodiu N / 10 a corespuns unei proporții de 99,8%.

Dozarea acidului tiodiglicolic

Într-un balon Erlenmeyer de 300 ml, se introduce o cantitate de 0,15 g substanță, se diluează ușor cu apă (10 ml), se adaugă 7 ml HCl 10% și apoi 1—2 picături de metiloranj 0,1% și se titrează cu o soluție de $KBrO_3$—KBr N/10 sub agitare puternică pînă la decolorarea soluției.

Calcul: 1 ml $KBrO_3$ N/10 = 0,0075 g acid tiodiglicolic; % acid tioglicolic $= \frac{n \cdot 0{,}75}{a}$

unde:

n reprezintă ml de $KBrO_3$ N/10 consumați;
a — cantitatea de substanță luată în lucru.

Dozarea acidului tiodiglicolic în amestec cu acidul tioglicolic.

În două probe separate, se iau aceleași cantități de substanțe (0,1—0,12 g). Într-o probă, se dozează acidul tioglicolic cu iod N / 10, în prezența a 4 ml acid clorhidric 10%, cu retitrarea iodului în exces, metodă folosită și în lucrările anterioare [1, 3]. În proba a doua, după tratare cu 10 ml HCl 10% și adăugarea a 1—2 picături de metiloranj, se titrează amestecul de acizi cu o soluție de bromat — bromură N / 5, pînă la decolorarea soluției. Spre sfîrșitul titrării, este necesară o agitare energică.

Calcul:

$$\% \text{ Acid tioglicolic, } = \frac{V_1' \cdot 0{,}9212}{a}$$

$$\% \text{ Acid tiodiglicolic} = \frac{V_2' \cdot 1{,}5}{a}$$

unde:

a este cantitatea de substanță luată în lucru;
V_2' — volumul de $KBrO_3$ N/5 folosit pentru titrarea acidului tiodiglicolic, obținut din relația: $V_2' = V' - 3V_1'$
V_1' — volumul de iod N/10 folosit la titrarea acidului tioglicolic.
1 ml iod N/10 = 0,009212 g acid tioglicolic
1 ml $KBrO_3$ N/5 = 0,003071 g acid tioglicolic
1 ml $KBrO_3$ N/5 = 0,015 g acid tiodiglicolic

Dozarea amestecului de acid tioglicolic, ditiodiglicolic și tiodiglicolic

În vederea dozării acestor acizi în amestec, se pregătesc, respectiv, se dozează în baloane Erlenmayer, trei probe, după cum urmează:

În două probe separate, se iau aceleași cantități de substanță (0,1—0,12 g). Într-o probă, se dozează acidul tioglicolic cu iod N/10, în prezența a 7 ml HCl 5%, prin retitrarea iodului în exces cu $Na_2S_2O_3$ N/10, după metoda cunoscută [1, 6]. În proba a doua, după tratare cu 10 ml HCl 10% și adăugarea a 1—2 picături de metiloranj, se titrează amestecul celor trei acizi cu o soluție de bromat — bromură N/5, pînă la decolorarea soluției. Spre sfîrșitul titrării, este nevoie de o agitare energică.

În proba a treia, se ia o cantitate de zece ori mai mare decît cea luată în probele dinainte, la care se adaugă 25 ml HCl 25% și 5 g, zinc praf. Balonului Erlenmayer i se adaptează un refrigerent ascendent, se așează pe un agitator magnetic și se agită puternic, pînă la încetarea reacției dintre zinc și acid clorhidric, cînd se încălzește ușor timp de 10—15 min la 50—60°C. După răcire, refrigerentul se spală cu apă distilată, soluția se filtrează de resturile de zinc, iar filtrul se spală, cantitativ, întreaga soluție colectîndu-se într-un balon cotat de 100 ml. Balonul cotat se completează cu apă la semn și se agită bine. Din proba astfel pregătită, se iau cu pipeta 10 ml și se dozează cu o soluție de iod N / 10, prin retitrarea iodului din exces cu tiosulfat de sodiu, în prezența amidonului [3].

Calcul:

$$\% \text{ Acid tioglicolic} = \frac{V_1 \cdot 0{,}9212}{a}$$

$$\% \text{ Acid ditiodiglicolic} = \frac{V_2 \cdot 1{,}5}{a}$$

$$\% \text{ Acid ditiodiglicolic} = \frac{V_4 \cdot 0{,}9111}{a}$$

unde:

a este cantitatea de substanță luată în lucru;
$V_4 = V_3 - V_1$;
$V_2 = V - 3V_1 - 2{,}5V_4$;
V — volumul total de soluție de bromat — bromură N/5, folosit la titrarea amestecului celor trei acizi;
V_1 — volumul de iod N/10, folosit la titrarea acidului tioglicolic în proba inițială;
V_2 — volumul de bromat N/5, folosit pentru dozarea acidului tiodiglicolic;
V_3 — volumul de iod N/10, folosit la titrarea acidului tioglicolic din proba inițială și cel rezultat din reducerea acidului ditiodiglicolic;
V_4 — volumul de iod N/10, consumat pentru dozarea acidului tioglicolic rezultat din reducerea acidului ditiodiglicolic.
1 ml iod N/10 = 0,009212 g acid tioglicolic
1 ml iod N/10 = 0,009111 g acid ditiodiglicolic.

Dozarea acestor trei componente se poate face și în soluția pentru ondulația părului la rece, luînd o cantitate potrivită de substanță și după o prealabilă tratare a acesteia cu acid clorhidric, pînă la îndepărtarea fumului de clorură de amoniu.

Remarcăm faptul că nici una din componentele luate în studiu nu deranjează dozarea acidului oxalic, după indicațiile din lucrarea anterioară.

Rezultate experimentale și discuții

În tabela 1, sînt date rezultatele experimentale obținute la dozarea acidului tiodiglicolic cu soluția de $KBrO_3$ N / 10, iar în tabela 2, cele obținute la dozarea amestecului de acid tioglicolic și tiodiglicolic, pe principiul arătat.

Tabela 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DOZAREA ACIDULUI TIODIGLICOLIC CU SOLUȚIA DE $KBrO_3$ N/10.

Acid tiodiglicolic		Eroare relativă, %
luat în lucru, mg	rezultat la dozare, mg	
6,638	6,65	+0,18
13,275	13,285	+0,07
26,55	26,60	+0,19
53,10	53,20	+0,19
79,65	79,78	+0,16
106,20	106,40	+0,19
159,30	159,60	+0,19
265,50	266,00	+0,19

Tabela 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DOZAREA AMESTECULUI DE ACIZI TIOGLICOLIC ȘI TIODIGLICOLIC

Luat în lucru		Rezultat prin dozare			
		acid tioglicolic		acid tiodiglicolic	
acid tioglicolic, mg	acid tiodiglicolic, mg	mg	eroare relativă, %	mg	eroare relativă, %
64,00	6,638	63,92	—0,12	6,652	+0,21
64,00	13,275	63,90	—0,16	13,29	+0,11
64,00	26,55	63,88	—0,19	26,60	+0,19
64,00	53,11	63,86	—0,22	53,20	+0,17
64,00	79,65	63,84	—0,25	79,80	+0,19
64,00	106,20	63,85	—0,24	106,41	+0,20
32,00	106,20	31,95	—0,16	106,35	+0,14
16,00	106,20	15,97	—0,19	106,32	+0,11

Tabela 3

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DOZAREA AMESTECULUI DE ACIZI: TIOGLICOLIC, DITIODIGLICOLIC ȘI TIODIGLICOLIC

Luat în lucru			Rezultat prin dozare					
			acid tioglicolic		acid ditiodiglicolic		acid tiodiglicolic	
acid tiodiglicolic, mg	acid ditiodiglicolic, mg	acid tioglicolic, mg	mg	eroare rel. %	mg	eroare rel. %	mg	eroare rel. %
64,00	5,10	6,638	64,20	+0,31	5,07	—0,59	6,62	—0,27
64,00	10,20	13,275	64,17	+0,26	10,15	—0,49	13,22	—0,41
64,00	15,30	26,55	64,19	+0,30	15,24	—0,39	26,41	—0,53
64,00	20,40	53,11	64,20	+0,31	20,33	—0,34	52,90	—0,39
64,00	25,50	79,65	64,19	+0,30	25,43	—0,27	79,35	—0,38
64,00	30,60	106,20	64,22	+0,34	30,50	—0,33	105,91	—0,37
32,00	40,80	106,20	32,11	+0,34	40,66	—0,34	105,96	—0,23
16,00	51,00	106,20	16,07	+0,44	50,80	—0,39	106,93	—0,16

Dozarea acidului tiodiglicolic cu o soluție de bromat — bromură decurge cu o eroare sub $\pm$ 0,2%, iar punctul de echivalență în prezența metiloranjului este ușor de sesizat. Abaterea medie a măsurătorilor individuale (0,105), precum și abaterea medie a rezultatului (0,095) presupun valori acceptabile.

În tabela 3, sînt date rezultatele experimentale obținute la dozarea acestui amestec de acizi, pe principiul arătat în lucrare.

Dozarea în amestec a acidului tioglicolic, ditiodiglicolic și tiodiglicolic, elaborată prin prezenta lucrare, completează problemele de chimie analitică ale acidului tioglicolic, oferind astfel posibilitatea stabilirii unei norme interne, respectiv STAS, cu condiții tehnice satisfăcătoare pentru comercializarea acidului tioglicolic, respectiv preparatelor acestuia.

Deși dozarea celor trei tio-acizi presupune trei probe separate, eroarea de determinare este acceptabilă, iar timpul necesar pentru o dozare completă nu depășește 45 de min, putînd fi folosită astfel și pentru o dozare a fazelor intermediare din procesul tehnologic.

Prin rezultatele experimentale date în această lucrare, se elaborează, totodată, și o metodă de dozare a acidului tiodiglicolic, extrem de convenabilă, cu soluția de bromat-bromură, completîndu-se astfel rezultatele publicate în lucrarea anterioară [1].

Concluzii

Acizii tiodiglicolic și ditiodiglicolic se pot doza volumetric cu rezultate bune prin titrarea acestora cu o soluție de bromat-bromură. Soluția de iod nu reacționează cu acești acizi, oferind astfel posibilitatea dozării acidului tioglicolic, în prezența acestora. Dozarea celor trei acizi în amestec, prin metoda expusă în prezenta lucrare, rezolvă, în principiu, chimia analitică a acidului tioglicolic, respectiv a preparatelor pentru ondulația chimică a părului la rece, preparate ce conțin acest reactiv.

Bibliografie

1. Nuțiu, R., Bökeny, A., Revista de Chimie, **20**, 1969, p. 576.
2. Verterman, A., Parf. Cosmetic Savons, **1**, 1958, p. 222.
3. Nuțiu, R., Revista de chimie, **15**, 1965, p. 114.
4. George, G., Gregg, G., J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1941, p. 987.
5. Andreasch. Chem. Ber. **12**, 1879, p. 1390.
6. Nogare, D. S., Organic Analysis, J. Mitchell, et. al. Interscience New York, 1953, p. 343.

Cecilia Constantinescu

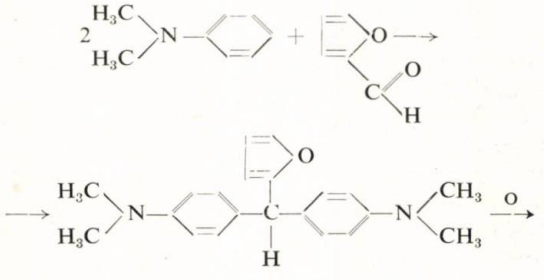
Studii spectrofotometrice ale reacţiilor de culoare dintre coloranţi bazici şi taliu

II. Reacţia dintre ionul Tl (III) şi verde furfurol

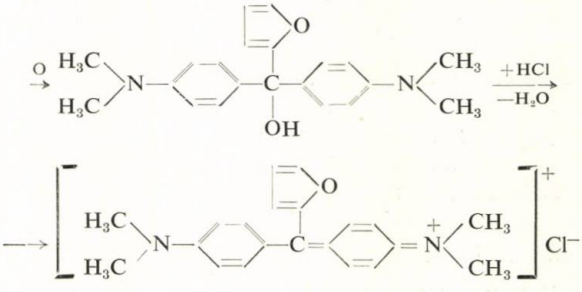
Este cunoscută, în chimia analitică, reacţia de obţinere a combinaţiilor complexe dintre ionii unor metale şi coloranţi bazici şi stabilizarea compuşilor complecşi obţinuţi prin extracţie în solvenţi organici. Studii de acest fel au fost efectuate de către Kuzneţova [1], Liteanu [2], Onishi [3], Culkin [4].

În unele articole de specialitate [3,6], se arată că mecanismul de reacţie constă din formarea în medii apoase a acizilor halogeno-metalo-complecşi, $H\,MeX_4$; H_2MeX_5; H_3MeX_6 şi, apoi, cuplarea anionului complex, MeX_{n+}^{-} cu cationul colorantului. Compusului rezultat, extras în solvenţi organici, i se măsoară densitatea optică. În această lucrare, se prezintă sinteza colorantului, şi rezultatele cercetărilor întreprinse asupra reacţiei de cuplare a ionului complex $[TlBr_4]^-$ cu colorantul verde furfurol, colorant de tipul difenilfuril metanic. În prima parte a lucrării se prezintă sinteza colorantului după metoda de obţinere a colorantului trifenil metanic-verde malachit. Acest colorant a fost folosit, pentru prima dată, în determinarea spectrofotometrică a galiului [7, 8].

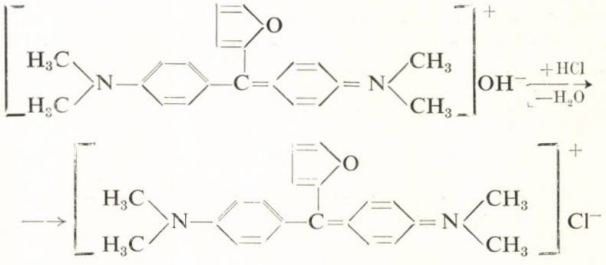
Sinteza verdelui furfurol s-a efectuat prin condensarea dimetilanilinei cu furfurolul. Acest amestec, încălzit pe baie de apă pînă la obţinerea unei mase vîscoase, este antrenat cu vapori de apă pînă nu mai distilă produsele uleioase nereacţionate. Reziduul rămas în balonul de distilare este dizolvat în alcool etilic pe baie de apă. La rece, precipită leucobaza. Prin oxidarea leucobazei se obţine carbinolul respectiv, care este o „pseudobază":



Pseudobaza, sub acţiunea HCl, formează colorantul, căruia i se atribuie o structură merochinoidică:



Colorantul se formează ca şi cînd pseudobaza s-ar izomeriza, în prealabil, într-o „bază adevărată" cu o structură chinoidică, iar HCl ar salifia această bază:



Oxidarea leucobazei s-a făcut cu bioxid de plumb şi, după eliminarea acestuia, colorantul verde furfurol a fost precipitat cu o soluţie concentrată de clorură de zinc şi clorură de sodiu şi, apoi, purificată prin dizolvări repetate în alcool şi reprecipitare. Determinarea purităţii reactivului s-a efectuat prin metoda precipitării cu o soluţie 0,1 N $K_2Cr_2O_7$ [10] şi s-au găsit 52,74%.

În partea a 2-a a lucrării sînt expuse rezultatele studiului spectrofotometric al interacţiunii dintre taliu şi verde furfurol. În urma unui studiu amănunţit asupra acestui colorant, în ceea ce priveşte spectrele de absorbţie, în comparaţie cu colorantul triaril metanic, verde malachit, s-a arătat efectul batocrom produs în înlocuirea unui nucleu benzenic al verdelui malachit cu unul furanic [11, 12, 13]. Au fost studiate condiţiile optime pentru formarea combinaţiei complexe. În lucrări publicate anterior, s-au efectuat studii asemănătoare ale combinaţiilor ionului $[TlBr_4]^-$ cu diferiţi coloranţi triaril metanic [5, 9, 14, 15].

Combinaţia formată, tetrabromtalat de verde furfurol, este, practic, insolubilă în apă; poate fi, însă, extrasă în solvenţi organici pe care îi colorează în verde.

În studiile efectuate, s-au determinat: spectrele de absorbție a colorantului în faza apoasă și a complexului în fază organică; solventul care extrage cel mai bine combinația complexă și foarte puțin sau chiar de loc colorantul; influența concentrației acidului bromhidric și a verdelui furfurol asupra extracției; stabilitatea bromtalatului de verde furfurol; raportul de combinare între anionul complex $[TlBr_4]^-$ și cationul colorantului, constanta de instabilitate; dependența extincției de concentrația taliului, și interferența ionilor străini.

Partea experimentală

Soluția de azotat de taliu s-a pregătit prin dizolvarea în apă a $Tl(NO_3)_3.3H_2O$ p.a. Prin diluările corespunzătoare, s-a obținut soluția de azotat de taliu care să conțină $2\gamma Tl/cm^3$. Soluția de verde furfurol 0,5% a fost preparată, de asemenea, prin dizolvare în apă. S-a folosit acid bromhidric 64% și amestec de benzen cu metil-etil-cetonă în proporție de 2 : 1. Spectrele de absorbție au fost măsurate cu spectrofotometrul Jobin Yvon în cuve de sticlă cu strat de lumină de 1 cm.

Modul de lucru

În pîlnii de separare de 50 cm^3, se introduc soluțiile de taliu de la 1—5 cm^3, apă, acid bromhidric 64% și colorantul 0,5%, astfel încît volumul total al fazei apoase să fie de 10 cm^3. Probele se agită puternic timp de două minute, cu 10 cm^3 amestec de benzen cu metil-etil-cetonă în proporție de 2 : 1. În mod analog, se pregătește proba-martor, cu deosebire că, în locul soluției de taliu, se lucrează cu apă distilată. Măsurarea absorbției optice a extraselor organice se face (după ce fazele au fost separate) la $\lambda = 640$ nm.

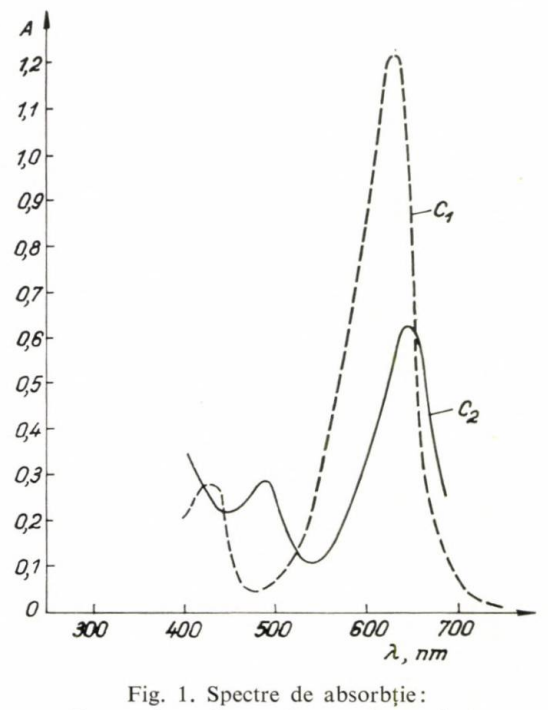


Fig. 1. Spectre de absorbție:
C_1 — reactiv — solvent; C_2 — complex — solvent.

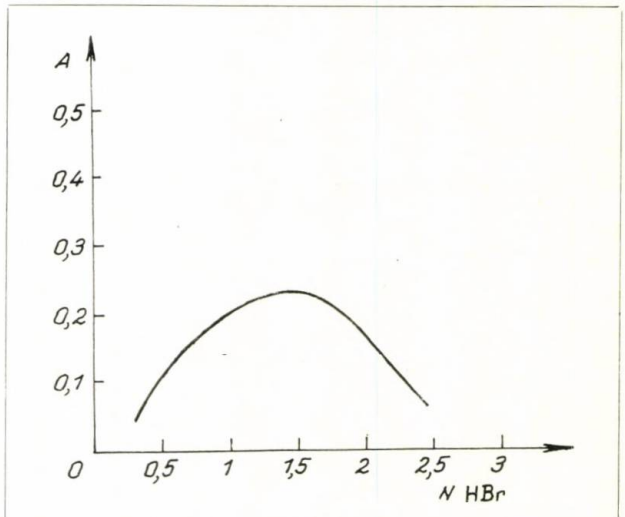


Fig. 2. Dependența absorbanței de concentrația HBr

Determinarea spectrelor de absorbție electronică s-a făcut pentru soluția de verde furfurol de concentrație $5 \cdot 10^{-4}$ g/cm^3 și pentru combinația complexă tetrabromtalat de verde furfurol extrasă în benzen + MEC 2 : 1, în domeniul spectral 340—690 nm. Măsurătorile efectuate au arătat că maximul de absorbție, pentru verde furfurol, este $\lambda = 627$ nm, iar pentru tetrabromtalat de verde furfurol este $\lambda = 640$ nm.

Din figura 1, rezultă că structura colorantului rămîne neschimbată în combinația obținută, iar maximul spectrului de absorbție a combinației complexe este deplasat batocrom față de spectrul molecular al colorantului, deplasare care se datorește formării unor complecși cu transfer de sarcină de tipul $\sigma \rightarrow \pi$ și deplasarea este cu atît mai mare, cu cît greutatea moleculară a complexului este mai mare.

Alegerea solventului, care extrage cel mai bine combinația complexă formată, s-a efectuat în pîlnii de separare, în care s-au trecut 2 cm^3 soluție 10^{-4} M azotat de taliu, 2 cm^3 acid bromhidric 64%, 1 cm^3 colorant 0,5% completîndu-se la 10 cm^3 cu apă și extrăgînd cu 10 cm^3 solvent organic. După două minute de agitare, fazelor separate li se măsoară absorbanța. Făcînd încercări cu diverși solvenți organici, prezentați în tabela 1, s-au obținut cele mai bune rezultate folosind amestecul de benzen cu metil-etil-cetonă în proporție de 2 : 1, fapt pentru care a fost folosit în toate determinările efectuate.

Influența acidității soluției asupra formării și extracției combinației complexe tetrabromtalat de verde furfurol este dată în figura 2. Reacția este puternic influențată de aciditatea soluției. În mediu de acid bromhidric, variindu-se aciditatea de la 0,5 N la 2,5 N și menținîndu-se constanți ceilalți parametri, astfel ca volumul total să fie de 10 cm^3, s-a găsit absorbanta maximă la aciditatea de 1,38N HBr. În mediu de acid clorhidric, reacția nu are loc.

Concentrația reactivului verde furfurol influențează asupra formării și extracției combinației complexe, după cum se vede din figura 3. Astfel, în soluția apoasă de 1,38N HBr, adăugîndu-se cîte 1 cm^3 soluție de taliu 1.10^{-4} M și soluții de concentrații crescînde de verde furfurol de la 1—5 cm^3 0,5%, s-au

Tabela 1

ALEGEREA SOLVENTULUI

Nr. crt.	Solvenți	$A^{1\,cm}_{640}$
1	Benzen	0,000
2	Benzen + metil etil cetonă 2 : 1	0,540
3	Benzen + acetonă 2 : 1	0,180
4	Benzen + eter 2 : 1	0,000
5	Toluen	0,460
6	Cloroform	0,200
7	Ciclohexanol	0,140

măsurat absorbantele combinațiilor complexe extrase și s-a constatat că, la concentrația mică o colorantului, se obține o absorbantă mică. Ea crește o dată cu creșterea concentrației pînă la 2,5 cm^3 verde furfurol 0,5% ,după care rămîne constantă.

Stabilitatea compusului s-a urmărit măsurînd la intervale de 3 ore absorbanța complexului și s-a constatat că, după 24 ore începe să scadă.

Dependența absorbanței de conținutul de taliu (fig. 4) decurge prin respectarea legii Bongue-Lambert-Beer între limitele $0{,}2\gamma - 2{,}5\gamma$ Tl/cm^3. Coeficient molar de extincție $\varepsilon = 26\,000$.

Raportul de combinare a anionului complex $TlBr_4^-$ cu cationul colorantului verde furfurol s-a determinat prin metoda variațiilor continue a lui J o b [16], folosind două perechi de soluții izomolare. Ținînd seama de puritatea colorantului, care este 52,74%, s-au preparat soluții de concentrații: $5\cdot10^{-4}$ moli/l și 10^{-3} moli/l verde furfurol și taliu. Maximele absorbanțelor indică un raport de combinare de 1 : 1, adică un anion complex $TlBr_4^-$ reacționează cu un singur cation de verde furfurol, ceea ce înseamnă că o singură grupare amino funcționează cationic:

$$Tl(NO_3)_3 + B^+Cl^- + HBr = B^+[TlBr_4]^- + HCl + 3\,HNO_3$$

în care B este cationul colorantului.

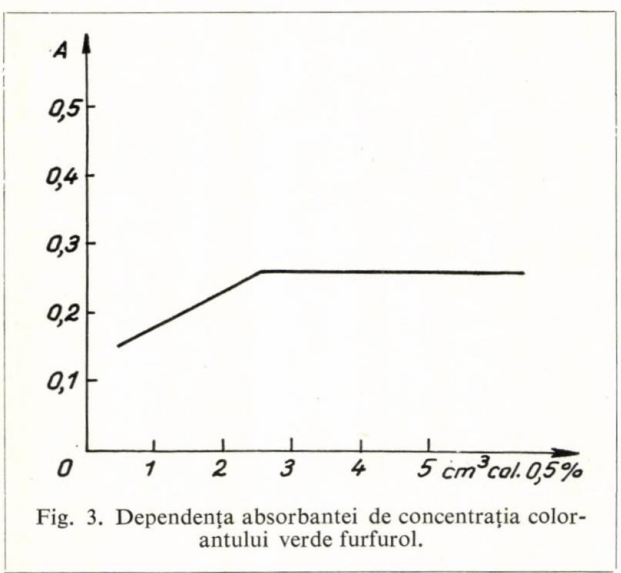


Fig. 3. Dependența absorbantei de concentrația colorantului verde furfurol.

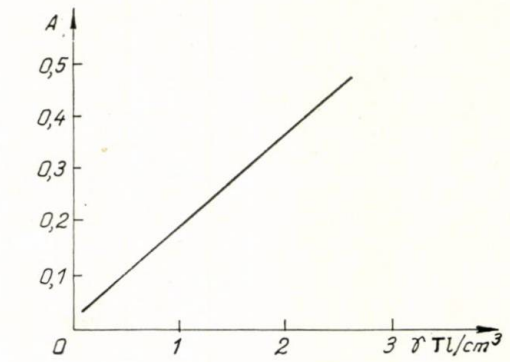


Fig. 4. Curba de etalonare.

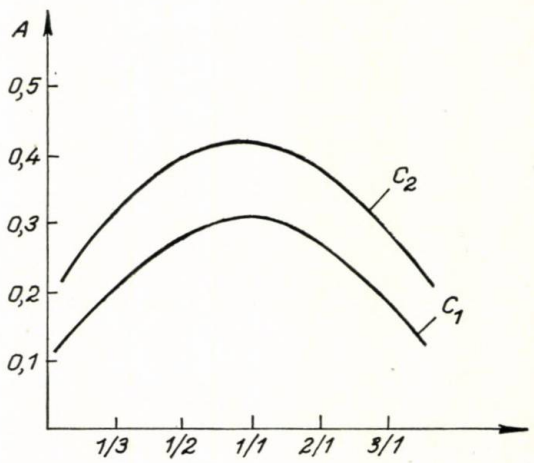


Fig. 5. Raport de combinare soluții izomolare: $C_1 = 5\cdot10^{-4}$ M; $C_2 = 10^{-3}$ M.

Constanta de instabilitate a fost aproximată folosind două perechi de soluții neizomolare după metoda Job, aplicată la sistemele bifazice:

C_1 $3\cdot10^{-4}$ M Tl și 10^{-3} M colorant

C_2 $5\cdot10^{-4}$ M Tl și 10^{-3} M colorant

Rezultatele obținute experimental sînt trecute în figura 6, iar valoarea constantei K rezultată din graficele din figură (ținînd cont de raportul de combinare 1 : 1) au fost introduse în relația:

$$K_i = \frac{G\,[(1+p)\,x - 1]^2}{(p-1)\,(1-2x)}$$

în care G este concentrația molară a taliului, iar

$$p = \frac{G\ \text{(concentrația molară a colorantului)};}{G\ \text{(concentrația molară a metalului)}}$$

În tabela 2, sînt trecute valorile constantelor de stabilitate (valoarea medie fiind $K = 2{,}75.10^{-4}$), de unde rezultă o bună stabilitate a ionului complex în prezența colorantului folosit.

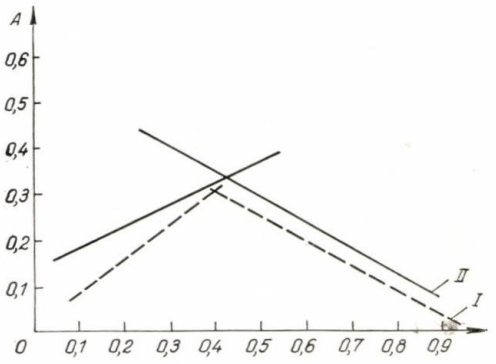


Fig. 6. Determinarea constantei de instabilitate: *I* — x = 0,42; *II* — x = 0,40.

Tabela 2

DETERMINAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE

Nr. crt.	Concentrația molară		$p - \frac{G'}{G}$	X_{max}	K
	Tl (III)	Verde furfurol			
1	$3 \cdot 10^{-4}$ M	$1 \cdot 10^{-3}$ M	3,33	0,42	$2,11 \cdot 10^{-4}$
2	$5 \cdot 10^{-4}$ M	$1 \cdot 10^{-3}$ M	2,00	0,40	$3,4 \cdot 10^{-4}$
		K mediu $= 2,75 \cdot 10^{-4}$			

Interferența ionilor străini

Reacția dintre ionul $[TlBr_4]^-$ și verde furfurol este sensibilă și ușor de realizat, pretinzînd o exactă menținere a acidității găsite. Folosind condițiile optime de reacție stabilite mai sus și adăugînd cîte 1 cm³ — $1 \cdot 10^{-3}$ M din soluțiile următoarelor metale: Ga (III), In (III), Fe (III), Sb (III), Au (III) și Ge(IV) și măsurînd absorbanța față de proba martor, s-a stabilit că reacția este deranjată de prezența: Au (III), In (III), Fe (III). Rezultatele sînt trecute în tabela 3.

Tabela 3

INTERFERENȚA

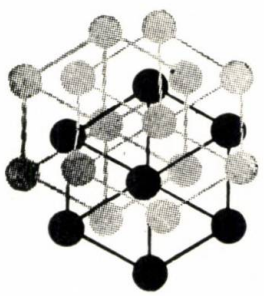
Nr. crt.	Tl(III) introdus μg	Ioni străini adăugați		$A_{640}^{1\text{ cm}}$
		Ionul	μg	
1	2,04	—	—	0,860
2	2,04	Ga (III)	7,0	1,040
3	2,04	In (III)	11,5	1,600
4	2,04	Fe (III)	5,6	1,400
5	2,04	Sb (III)	12,2	0,850
6	2,04	Au (III)	19,7	1,965
7	2,04	Ge (IV)	7,3	0,950
8	2,04			

Concluzii

S-a sintetizat colorantul verde furfurol și s-a studiat, prin metoda extractiv-spetrofotometrică, combinația complexă ce se formează în mediu de acid bromhidric — tetrabromtalat de verde furfurol-insolubilă în apă și care se extrage în amestec de benzen-metil-etil-cetonă 2 : 1. Cunoscîndu-se posibilitatea de eliminare a interferențelor semnalate, reacția este sensibilă, rapidă și precisă, astfel încît poate fi recomandată în scopuri analitice.

Bibliografie

1. Kuznetova, V. K. J. Anal. Him., **18**, 1963, p. 1 326.
2. Liteanu, C., Cordos, E. Bull. Inst. Pol. Iași, **7**, 1961.
3. Onishi, M., Sandell, E. B. Anal. Chim. Acta, **13**, 1955, p. 159.
4. Culkin, F., Riley, J. Anal. Chim. Acta **24**, 1961, p. 413.
5. Constantinescu, C. Rev. Chim. **23**, nr. 8, 1972, p. 495.
6. Sklemskaia, V. E., Karapetiant, M. H. Ch. Neorg. Chim. **9**, 1964.
7. Albu, C., Stratulă, A. Analele Rom. Rev. Seria Chimie **2**, 1955, p. 51.
8. Costinescu, P., Șerbănescu, A., Constantinescu, C. 3-rd Analitical Conference Budapesta, 1970, p. 171.
9. Popa, Gr. Pătroescu, C., Constantinescu, C. Rev. Chimie analitică, 1972, nr. 2, p. 165.
10. Lestovskii, R. P., Vainstein, Jo. I — Analiza tehnică în industria produselor interne, Cap. III. Moscova, 1958.
11. Albu, C. Analele Univ. C. I. Parhon, Seria Șt. Naturii, **16**, 1957, p. 89
12. Albu, C. Analele Univ. C. I. Parhon, Seria St. Naturii, **21**, 1959, p. 55.
13. Albu, C. Analele Univ. C. I. Parhon, Seria Șt. Naturii, 1954, **2**, p. 125.
14. Popa, Gr., Pătroescu, C. și Constantinescu, C. A III-a Conf. Nat. Chim. Analitică — Brașov, **III**, 1961, p. 91.
15. Constantinescu, C. Rev. Chim. **24**, nr. **7**, 1973, p. 565.
16. Job, P. Justus Leibigs, Ann., d. Chem. **10**, 1928, p. 113.
17. Irving, N., Pierce, T. B. Y. Chem. Soc. 1959, p. 2 565.



Lucia Antonescu şi G. Kalmuţchi

Comportarea termoanalitică a unor complecşi oxo-molibden (V)

În dezvoltarea teoriilor asupra legăturii în compuşii coordinativi, complecşii oxo-molibdenici (V), derivaţi de la oxo-specii $Mo_2O_3^{4+}$ şi $Mo_2O_4^{2+}$, au prezentat un interes deosebit în ultimii ani [1, 2, 3, 4, 5]. În această categorie, se integrează şi complecşii cu biguanidă — $H_2N(NH)C—NH—C(NH)NH_2$ — sau derivaţii substituiţi ai acesteia, în care aceştia pot apărea şi ca ligand deprotonat [6, 7]. Astfel, s-au sintetizat, cu unii derivaţi substituiţi ai biguanidei, complecşi oxo-molibdat (V) de tipurile $Mo_2O_3(RBig)_4$ şi $Mo_2O_4(RBig)_2.2H_2O$, folosind următorii derivaţi ai biguanidei: RBigH = N^1-*p*-clorfenil-N^5-isopropilbiguanida sau paludrina $C_{11}H_{16}N_5Cl$, notată Pald, N^1-*p*-clorfenilbiguanida $C_8H_{10}N_5Cl$, notată Cl-Ph-Big şi N^1-fenilbiguanida $C_8H_{11}N_5$, notată Ph-Big, [8].

În vederea cunoaşterii comportării termice a unor complecşi de tipul menţionat, s-au supus analizei termice gravimetrice şi termice diferenţiale următorii complecşi: $Mo_2O_4(Pald)_2.2H_2O$; $Mo_2O_4(Cl—Ph—Big)_2.2H_2O$; $Mo_2O_4(Ph\text{-}Big)_2.2H_2O$; $Mo_2O_3(Pald)_4$; $Mo_2O_3(Cl—Ph—Big$ şi $Mo_2O_3(Ph—Big)_4$, sintetizaţi conform datelor publicate [8].

Analiza termică a complecşilor menţionaţi a fost efectuată prin analiza termică diferenţială *(ATD)*, în intervalul de temperatură cuprins între 25 şi 600°C, cu un gradient de încălzire de 10°C / min, iar prin analiza termică gravimetrică *(ATG)*, tot în acelaşi interval de temperatură, dar gradientul de încălzire a fost de 2°C/min [9,10].

Complecşii: $Mo_2O_4(Pald)_2.2H_2O$, notat în continuare I; $Mo_2O_4(Cl\text{-}Ph\text{-}Big)_2.2H_2O$, notat în continuare II, şi complexul $Mo_2O_4(Ph\text{-}Big)_2.2H_2O$, notat în continuare III, sînt substanţe stabile pînă la temperaturi de peste 100°C. Complexul I prezintă o pierdere în greutate de 5%, pînă la temperatura de 150°C, complecşii II şi III prezintă aceeaşi pierdere în greutate, dar pînă la 160°C, după cum se vede din figurile 1—3. În curbele *ATD* ale aceloraşi substanţe (fig. 1—3), se observă un efect endotermic mare, cu un umăr la această temperatură. Această pierdere în greutate este atribuită eliminării celor două molecule de apă. Teoretic, complexul I conţine 4,52% apă, complexul II 5,04%, iar complexul III 5,58% apă.

În continuare, curbele *ATG* arată că complecşii pierd mai departe în greutate, pierdere care atinge valoarea de 14% la 190—200°C. Autorii s-au referit la pierderea în greutate de 14%, deoarece aceasta reprezintă, în medie, suma dintre pierderea în greutate, datorită apei şi pierderea în greutate, datorită degajării clorului, dacă considerăm că descompunerea derivaţilor biguanidei începe cu degajarea clorului. Complexul III, cu fenilbiguanidă, se descompune aşa cum s-a văzut, la o temperatură ceva mai ridicată întrucît nu conţine clor. Pe curbele *ATD*, aceste temperaturi sînt situate la revenirea primului umăr aflat pe efectul endotermic mare, urmînd apoi un maxim, în jurul temperaturii de 250°C. Curbele *ATG* arată, în acest interval de temperatură, o pierdere în greutate de circa 25%, care poate fi atribuită unei a doua etape în descompunerea ligandului. În continuare, curbele *ATD* arată pentru substanţele I şi III un efect exotermic la 310°C şi un slab efect endotermic la 360°C, iar pentru substanţa II, se observă o revenire la linia de bază. Acest efect exotermic s-ar putea atribui trecerii molibdenului pentavalent în molibden hexavalent. În curba *ATG* a complexului I, există doar un mic palier orizontal, între 360—390°C, unde pierderea în greutate reprezintă 41%. Curba complexului II arată, de asemenea, un palier orizontal, între 350—450°C, reprezentînd, în acest caz, o pierdere în greutate de 50%, iar pe curba *ATG* a complexului III, se observă numai o schimbare de pantă, palierul orizontal apare după temperatura de 450°C, căruia îi corespunde o pierdere în greutate — de 60%. Între 410 şi 450°C pe curbele *ATD* a tuturor

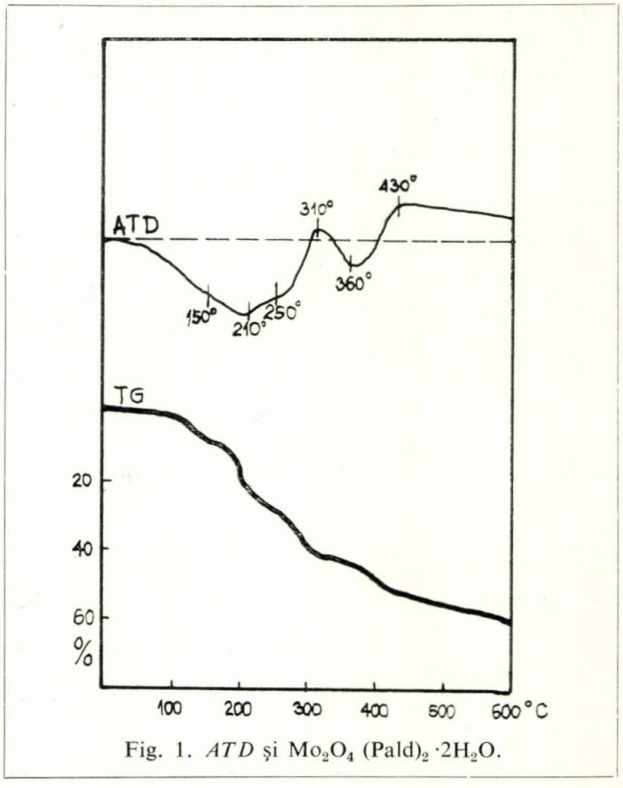


Fig. 1. *ATD* şi $Mo_2O_4(Pald)_2 \cdot 2H_2O$.

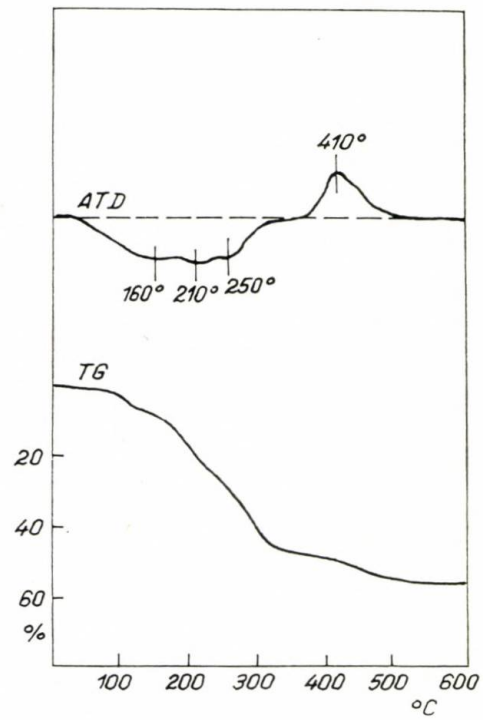


Fig. 2. *ATD* şi $Mo_2O_4(Cl — Ph—Big)_2 \cdot 2H_2O$.

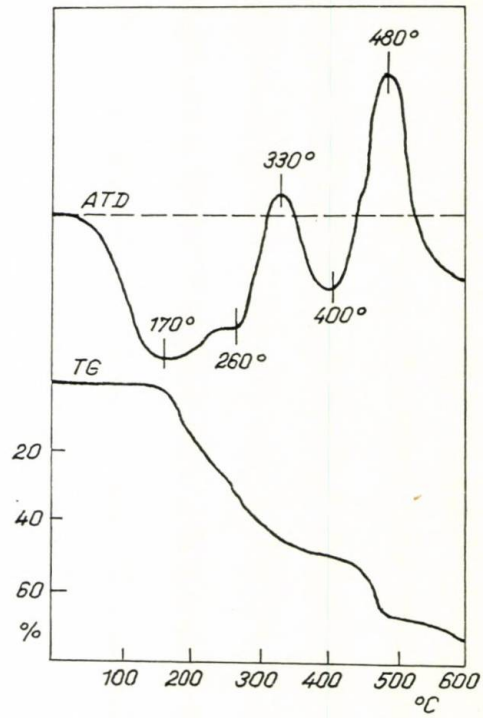


Fig. 4. *ATD* şi $Mo_2O_3(Pald)_4$.

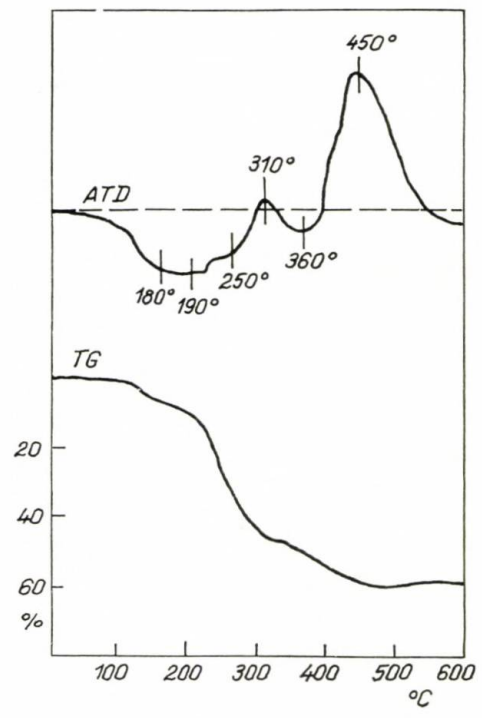


Fig. 3. *ATD* şi $Mo_2O_4(Ph—Big)_2 \cdot 2H_2O$.

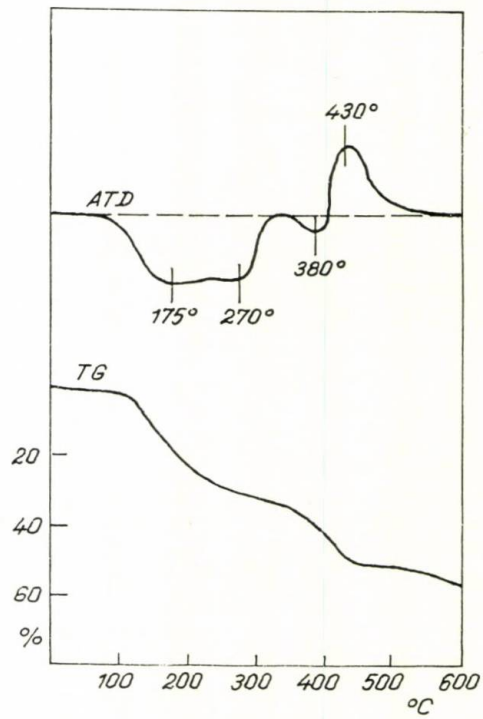


Fig. 5. *ATD* şi $Mo_2O_3(Cl—Ph—Big)_4$.

complecşilor, se observă un efect exotermic intens, care se poate atribui arderii resturilor de substanţă organică din molecula complecşilor.

Complecşii: $Mo_2O_3(Pald)_4$, notat în continuare IV, $Mo_2O_3(Cl\text{-}Ph\text{-}Big)_4$, notat în continuare V, şi $Mo_2O_3(Ph\text{-}Big)_4$, notat în continuare VI, prezintă, pe curbele *ATG* (fig. 4—6), o pierdere continuă de greutate, pînă aproape de 300°C. Spre deosebire de complecşii precedenţi, aceşti complecşi nu mai prezintă o stagnare în pierderea în greutate sub valoarea de 10%, ceea ce arată că, în aceste cazuri, nu mai are loc o pierdere de molecule de apă.

La complexul IV, pierderea în greutate este aproape continuă pînă la 330°C (43% pierdere în greutate). Aceasta corespunde, pe curba *ATD* (fig. 4), unui efect endotermic mare cu două maxime, unul la 170°C

și altul la 260°C. Schimbarea de pantă a pierderii de greutate de la 330°C corespunde unui mic efect exotermic, cu maximul la 330°C, urmat de un efect endotermic, cu maximul la 400°C. Un nou efect exotermic, cu maximul la 480°C, corespunde unei bruște pierderi în greutate, de la 52 la 65%.

Complexul V prezintă o pierdere în greutate aproape continuă între 110 și 180°C, cînd pierderea în greutate atinge valoarea de 20%. Aceasta corespunde primului maxim al efectului endotermic, pe curba *ATD* (fig. 5) și se situează la 175°C. În continuare, urmează o foarte ușoară modificare pe curbă, care se menține pînă la 260°C ceea ce reprezintă o pierdere în greutate de 25%, cînd are loc o nouă modificare a curbei și care se menține pînă la 375°C. Pe curba *ATD*, se înregistrează un nou maxim pe efectul endotermic la 270°C, apoi curba revine la linia de bază, între 320 și 350°C. Cu creșterea temperaturii, curba *ATD* arată un slab efect endotermic la 380°C. Efectului exotermic mare, de la 430—440°C, îi corespunde o bruscă pierdere în greutate, de la 37 la 50% atribuită arderii resturilor de substanță organică din complex și care se menține constantă pînă la 600°C.

Complexul VI prezintă o pierdere în greutate lentă și destul de uniformă, pînă la 275°C, cînd această pierdere atinge valoarea de 35%. În continuare, greutatea probei rămîne constantă pînă la 300°C, săltînd apoi ușor, de la 35 la 40%, la 330°C. Între 330 și 480°C, are loc o foarte mică pierdere de greutate. Curba *ATD* (fig. 6) arată un efect endotermic mare, cu două maxime, unul la 170°C și al doilea la 270°C, corespunzător modificărilor de greutate de pe curba *ATG*. Urmează apoi un mic efect exotermic cu maximul la 330°C, corespunzător pierderii în greutate, care atinge valoarea de 40%. Curba *ATD* mai evidențiază o revenire la linia de bază și încă un efect exotermic, cu un maxim la 450°C, atribuit arderii substanței organice remanente din complex.

La aceste trei substanțe (IV, V și VI), se observă o asemănare de structură, în sensul că toate trei prezintă pe curbele *ATD* două efecte endotermice, cu maximele între 170—175°C și, respectiv, între 260—270°C. Aceste două maxime pot fi atribuite descompunerii ligandului în două etape. Urmează apoi un slab efect exotermic, în jur de 330°C, care s-ar putea atribui începerii oxidării Mo (V) la Mo (VI). După acest efect exotermic, apare un slab efect endotermic la 380—400°C, respectiv o revenire la linia de bază, care este urmat, apoi, de un efect exotermic situat între 430—480°C.

Concluzii

Din cele arătate, se observă o asemănare de structură între complecșii $Mo_2O_4(Pald)_2.2H_2O$; $Mo_2O_4(Cl\text{-}Ph\text{-}Big)_2.2H_2O$ și $Mo_2O_4(Ph\text{-}Big)_2.2H_2O$, deoarece curbele termice evidențiază o pierdere de greutate corespunzătoare celor două molecule de apă, eliminare ce are loc în jur de 150°C, precum și descompunerea ligandului în două etape.

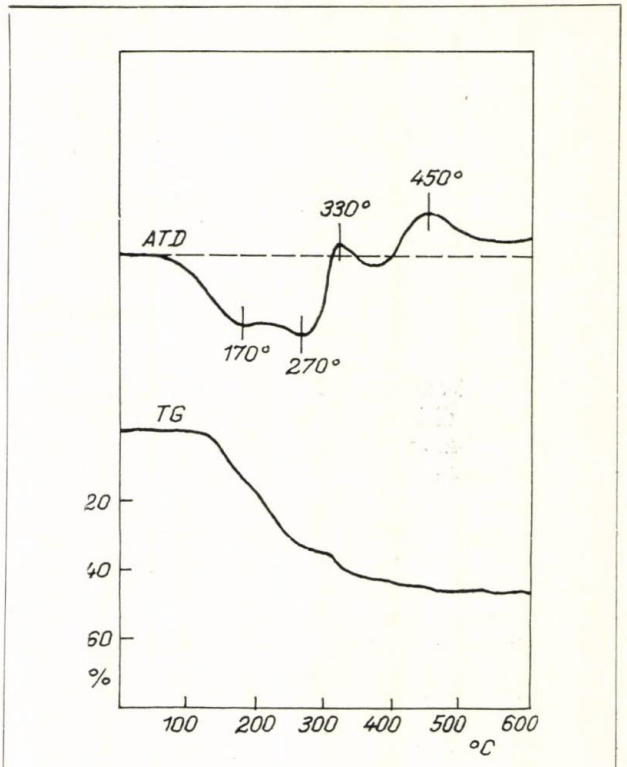
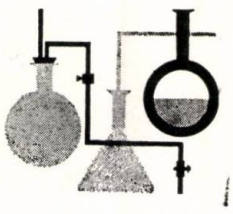


Fig. 6. *ATD* și $Mo_2O_3(Ph—Big)_4$.

De asemenea, și complecșii: $Mo_2O_3(Pald)_4$; $Mo_2O_3(Cl\text{-}Ph\text{-}Big)_4$ și $Mo_2O_3(Ph\text{-}Big)_4$ prezintă o analogie de structură între ei, deoarece descompunerea ligandului are loc în două etape și în același domeniu de temperatură.

Bibliografie

1. Mitchell, P. C. H., Quart. Rev., London, **20**, 1966, p. 103; Coord. Chem. Rev., **1**, 1966, p. 315.
2. Dutta, R. L. și Chatterjee, B., Jour. Indian Chem. Soc. **42**, 1965, p. 729; **44**, 1967, p. 685—759.
3. Larsen, M. L. și Moore, F. W., Inorg. Chem., **1**, 1962, p. 856; **2**, 1963, p. 881.
4. Sawyer, D. T. et al. J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 5 496; **82**, 1960, p. 4 191.
5. Dutta, R. L. și Chatterjee, B., J. Indian Chem. Soc. **47**, 1970, p. 557; **47**, 1970, p. 673.
6. Rây, P., Chem. Rev. **61**, 1961, p. 313.
7. Skabo, R. H. și Smith, P. W. Austral, J. Chem. **22**, 1969, p. 659.
8. Gheorghiu, C. și Antonescu, L. Analele Univ. București, **XX**, 1971, p. 2.
9. Niculescu, C., Kalmuțchi, G., Mihăilescu, M. și Bentoiu, A. Aparat pentru analiza termodiferențială — Dosar ICPT 9048/1966.
10. Niculescu, C., Kalmuțchi, G. și Mihăilescu, M. Aparat pentru analiza termogravimetrică — Dosar ICPT 9044/1966.



Tinca Ungurenaşu şi S. Fişel

Separarea cromatografică pe coloană a elementelor din grupa a II-a pe celuloze substituite cu grupe azo

În scopul cercetării mecanismului de sorbţie şi a stabilirii condiţiilor de separare a elementelor din grupa a II-a, s-au folosit doi sorbenţi chelatici care fac parte din categoria celulozelor substituite cu grupe azo: 1(4′-azobenzilceluloxa)2-naftol şi 4(4′-azobenzilceluloza) 1-hidroxi-2-carboxibenzen.

Datele experimentale obţinute, precum şi concluziile teoretice privind sorbţia elementelor din grupa a II-a pe 1(4′-azobenzilceluloza) 2-naftol şi 4(4′-azobenzilceluloza)1-hidroxi-2-carboxibenzen [1—6] au sugerat posibilitatea separării acestor elemente pe coloane umplute cu asemenea sorbenţi.

Într-adevăr, faptul că, în cele mai multe cazuri, mecanismul de formare a unor chelaţi contribuie la procesul de sorbţie, a dus la concluzia că un parametru important este *p*H-ul soluţiei. Acesta determină stabilitatea chelaţilor. De aceea, s-au ales, ca eluenţi, soluţii cu *p*H-uri variate, obţinute din amestecuri de acid percloric-perclorat de sodiu-hidroxid de sodiu. Folosirea unor asemenea soluţii are avantajul că ionul percloric nu complexează şi, deci, se pot elimina, într-o mare măsură, efectele unor reacţii secundare.

S-a cercetat sistematic sorbţia şi desorbţia elementelor din grupa a II-a în condiţii dinamice pe coloane umplute cu 1(4′-azobenzilceluloza)2-naftol şi 4(4′-azobenzilceluloza)1-hidroxi-2-carboxibenzen.

În unele cazuri, cînd nu s-au obţinut separări satisfăcătoare, au fost reluate în condiţii dinamice experienţele, după ce s-a calculat o lungime adecvată a coloanei care a dus la separări bune.

Pentru a calcula lungimea coloanei L, cu care se pot obţine separări satisfăcătoare, s-a folosit un model de calcul obţinut prin prelucrarea datelor cunoscute în literatură [7—9].

În acest model se procedează după cum urmează:

a) Se execută o încercare de separare pe o coloană experimentală de lungime L şi se trasează graficul de eluţie.

b) Se calculează, din datele obţinute experimental, numărul de talere teoretice N pentru această coloană, cu ajutorul relaţiei:

$$N = 8\left(\frac{V_{max} - V_0}{W}\right) \qquad (1)$$

în care V_{max} este volumul de eluent la care concentraţia componentului este maximă, V_0 este volumul neutilizat al coloanei şi W este lărgimea curbei de eluţie exprimată în ml (trasată grafic din datele experimentale) la concentraţia $c = c_{max}/e = 0{,}368\ c_{max}$. Folosind L şi N în relaţia:

$$L = \overline{N}H \qquad (2)$$

(în care $\overline{N}$ este numărul de talere teoretice necesare pentru o separare satisfăcătoare), se obţine înălţimea echivalentă a unui taler teoretic *(H)*:

$$H = l/N$$

S-au obţinut valori pentru H cuprinse între 2,8—3,1 mm.

Apoi, se calculează numărul de talere teoretice $(\overline{N})$ necesare pentru o separare satisfăcătoare, cu ajutorul relaţiei:

$$\overline{N} \geqslant 2\pi \left(\frac{\frac{K_{d(B)} + i}{K_{d(A)} + i} + 1}{\frac{K_{d(B)} + i}{K_{d(A)} + i} - 1} \right)^2 \qquad (3)$$

în care $K_{d_{(A)}}$ şi $K_{d_{(B)}}$ sînt coeficienţii de distribuţie ai celor doi componenţi supuşi separării, iar i este fracţia liberă a coloanei.

c) Se calculează lungimea coloanei *(L)* necesară pentru o separare satisfăcătoare $(L = \overline{N}H)$.

Pentru verificare, se umple o coloană de lungime L şi se execută separarea.

În unele cazuri, s-au făcut încercări cu coloane de forme speciale în trepte, construite din tuburi de sticlă cu diametre variate. O astfel de coloană are o eficienţă în separare cu 15—20% mai mare decît o coloană obişnuită de aceeaşi înălţime şi cu un diametru mediu.

Partea experimentală

a) *Umplerea coloanei*

Pulberea de sorbent (1(4′-azobenzilceluloza) 2-naftol sau 4(4′-azobenzilceluloza) 1-hidroxi-2-carboxibenzen) se amestecă cu un eluent adecvat şi terciul obţinut se introduce în coloană. Se lasă să se sedimenteze cîteva ore, după care se îndepărtează excesul de eluent.

b) *Eluţia*

Se introduce în coloană soluţia care conţine cationii supuşi separării, apoi se eluează coloana cu un eluent adecvat, culegînd fracţiuni egale în eprubetele unui colector de fracţiuni *.

c) *Analiza eluentului*

Lichidul din fiecare eprubetă a fost analizat calitativ [10] şi cantitativ [11—15].

* Colectorul de fracţiuni (model CF2) a fost proiectat de ing. Gh. Bendescu şi construit în Atelierul didactic al Universităţii „Al. I. Cuza"-Iaşi.

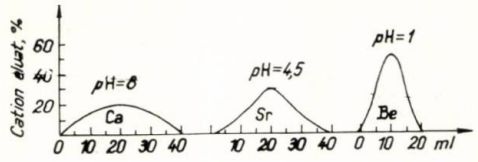


Fig. 1. Separarea Ca(II) de Sr(II) şi de Be(II). Coloana: l=450 mm; d=10 mm; 7 g sorbent; v=0,1—0,12 ml/min; t=22°C.

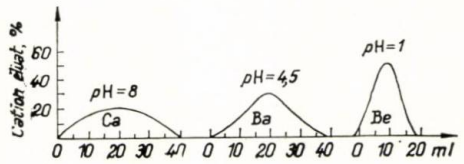


Fig. 2. Separarea Ca(II) de Ba(II) şi Be(II). Coloana: l=450 mm; d=10 mm; 7 g sorbent; v=0,1—0,12 ml/min; t=22°C.

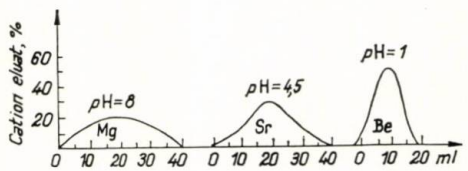


Fig. 3. Separarea Mg(II) de Sr(II) şi Be(II). Coloana: l=450 mm; d=10 mm; 7 g sorbent; v=0,1—0,12 ml/min; t=22°C.

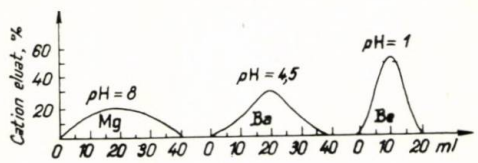


Fig. 4. Separarea Mg(II) de Ba(II) şi Be(II). Coloana: l=450 mm; d=10 mm; 7 g sorbent; v=0,1—0,12 ml/min; t = 22°C.

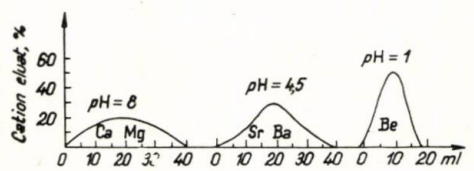


Fig. 5. Separarea Ca(II) şi Mg(II) de Sr(II) şi Ba(II) de Be(II). Coloana: l=450 mm; d=10 mm; 7 g sorbent; v=0,1—0,12 ml/min; t=22°C.

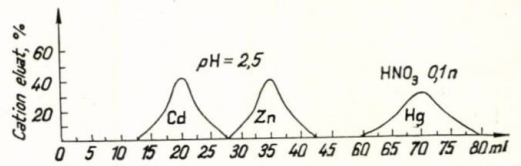


Fig. 6. Separarea Cd(II) de Zn(II) şi de Hg(II). Coloana; l=450 mm; d=10 mm; 7 g sorbent; v=0,1—0,12 ml/min; t = 22°C.

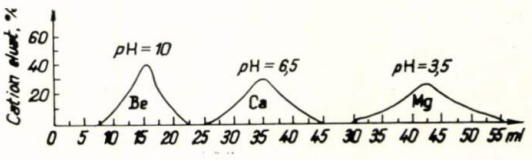


Fig. 7. Separarea Be(II) de Ca(II) şi de Mg(II). Coloana: l=450 mm; d=10 mm; 7 g sorbent; v=0,1—0,12 ml/min; t=22°C.

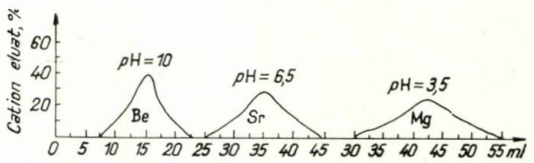


Fig. 8. Separarea Be(II) de Sr(II) şi de Mg(II). Coloana: l=450 mm; d=10 mm; 7 g sorbent; v=0,1—0,12 ml/min; t=22°C.

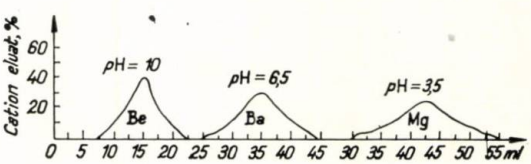


Fig. 9. Separarea Be(II) de Ba(II) şi de Mg(II). Coloana: l=450 mm; d=10 mm; 7 g sorbent; v=0,1—0,12 ml/min; t=22°C.

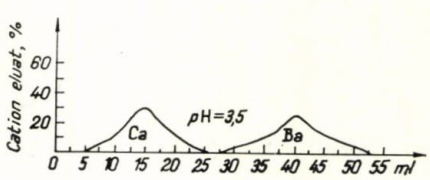


Fig. 10. Separarea Ca(II) de Ba(II). Coloana: l=250 mm; d=10 mm; 4 g sorbent; v=0,1—0,12 ml/min; t=22°C.

Rezultatele obţinute la separarea elementelor din grupa a II-a principală şi secundară, folosind coloane cu lungime variabilă şi eluenţi adecvaţi, au fost prezentate pe grafice de eluţie în coordonatele volum eluent către procente de component eluat.

Pentru exemplificare, s-au ales cîteva separări mai semnificative, realizate pe coloane umplute cu 1(4′-azobenzilceluloza) 2-naftol (fig. 1 — 6) şi 4(4′-azobenzilceluloza) 1-hidroxi-2-carboxibenzen (fig. 7—10).

În toate cazurile, s-a variat cantitatea de metal introdusă în coloană între 0,1 şi 1 mg, astfel că rezultatele prezentate în grafice au valabilitate în domeniul raportului dintre componenţi 1/10.

În graficele de eluţie, se dau parametrii esenţiali, folosind următoarele prescurtări: l este lungimea coloanei, d—diametrul coloanei, g—cantitatea de

sorbent în grame, *v*—viteza de curgere a eluentului și *t*—temperatura în grade Celsius.

Concluzii

Folosind coloane cu dimensiuni variabile cu umplutură de 1(4′-azobenzilceluloza)2-naftol și 4(4′-azobenzilceluloza) 1-hidroxi-2-carboxibenzen și eluenți convenabili, s-au separat, prin metoda cromatografiei pe coloană, unele elemente din grupa a II-a, în proporții care au variat între 0,1—1 mg. S-au cercetat 44 de posibilități, care, practic, duc pe de o parte, la separarea elementelor din grupa a II-a principală și, pe de altă parte, a celor din grupa a II-a secundară.

Bibliografie

1. Fișel, S., Ungurenașu, T. și Gabe, I., Anal. Sti. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, Sect. I, **13**, 1967, p. 19.
2. Fișel, S. și Ungurenașu, T., Cellulose Chem. Technol. **3**, 1969, p. 383.
3. Fișel, S. și Ungurenașu, T., 3rd Analytical Conference, Budapest, 1970, p. 99.
4. Ungurenașu, T. și Fișel, S., Lucrări științifice (Chimie), Constanța, 1972, p. 143.
5. Ungurenașu, T. și Fișel, S., Lucrările celei de a III-a Conferințe naționale de chimie analitică, Brașov, IV, 1971, p. 61.
6. Ungurenașu, T. și Fișel, S., Rev. Chim. sub tipar.
7. Hamilton, P. B., Bogue, D. C. și Anderson, R. A., Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 1782.
8. Dybczynski, R., J. Chromatog., **14**, 1964, p. 79.
9. Jnczedy, J., J. Chromatog., **50**, 1970, p. 112.
10. Feigl, F., Spot Tests in Inorganic Analysis, Elsevier Publishing Company, London, 1958.
11. Hill, T. U., Analyt. Chem., **30**, 1958, p. 521.
12. Shibata, S., Uchiumi, A., Sasaki, S. și Goto, K., Analyt. Chim. Acta, **44**, 1969, p. 345.
13. Pollard, F. H. și Martin, J. V., Analyst, **81**, 1956, p. 348.
14. Studlar, K. și Janousek, I., Talanta, **8**, 1961, p. 203.
15. Walker, H. H. și Poole, J. A., Talanta, **16**, 1969, p. 739.

▲ ▲ ▲

S. Sîrbu

Utilaj de cercetare

Pensă electromagnetică de titrare

În practica analizelor de laborator, se utilizează adesea metode de titrare potențiometrice, conductometrice etc., cu diverse traductoare în funcție de scopul urmărit. În toate cazurile, atingerea punctului de echivalență se concretizează, fie prin schimbarea valorii curentului electric din soluție, fie prin apariția unui semnal de t.e.m. corespunzător.

De multe ori însă, din cauza unei slabe agitări a soluției sau din cauza plasării traductorului în vas într-o poziție necorespunzătoare, momentul terminării nu este cel presupus la prima indicație și dacă s-ar lua în considerare primul impuls de oprire a titrării, s-ar introduce erori de analiză destul de însemnate.

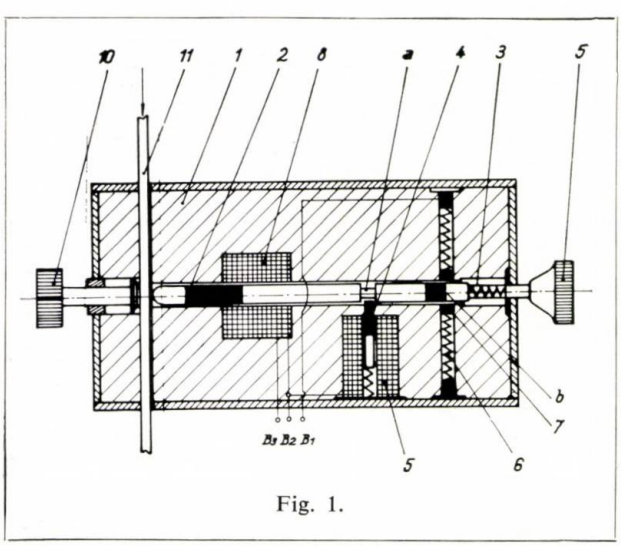


Fig. 1.

Pensa electromagnetică pentru titrare prevăzută cu posibilități de revenire asupra comenzii inițiale — prezentată în continuare — pune la dispoziția cercetării o posibilitate în plus pentru mărirea preciziei analizelor electrochimice.

Dispozitivul conform figurii 1, este format dintr-un corp *1* în interiorul căruia se găsește o tijă *2*, tensionată de resortul *3* și zăvorîtă într-un locaș *a* de către miezul mobil *4* al bobinei *5*. Dezăvorîrea tijei *2* se realizează prin retragerea miezului *4* din locașul *a*, la un semnal electric primit de bobina *5*, în momentul atingerii punctului de echivalență în soluție.

Circuitul electric al bobinei *5* se stabilește prin resorturile *6* și periile *7* și porțiunea *b* a tijei *2*, metalizată. Rearmarea tijei *2* se face cu ajutorul bobinei, *8*, care are miezul magnetic fixat pe tijă, sau manual, prin intermediul butonului *9*. Reglarea fină a debitului de titrant se efectuează cu ajutorul șurubului *10*, care obturează, prin apăsare, tubul *11* din cauciuc, prin care trece titrantul.

Pensa electromagnetică menționată poate fi cuplată la orice tip de aparat de titrare care produce, în final, o schimbare a stării soluției, respectiv un salt al semnalului electric ce trece prin soluție.

Principalele caracteristici ale dispozitivului sînt:
— posibilitatea revenirii asupra circuitului de titrant, dacă punctul de echivalență dispare;
— posibilități de reglare fină a debitului de titrant;
— acționarea promptă și rapidă;
— construcție simplă, respectiv un preț de cost scăzut.

Pensa electromagnetică prezentată face obiectul brevetului de invenție nr. 65.622, proprietatea Institutului CHIMIGAZ — Mediaș.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Tratarea deşeurilor industriale
2. Natura şi efectele unor efluenţi industriali
3. Lipsa de resurse minerale se accentuează în SUA
4. Procedee pentru recuperarea unor deşeuri speciale ale industriei
5. Metode de epurare a apelor reziduale. Recuperarea unor materiale şi reducerea cantităţii de ape reziduale
6. Identificarea bacteriilor prin spectroscopie de masă
7. Scurte ştiri

1. *Poluarea mediului înconjurător este o problemă de importanţă crescîndă. Industria trebuie să accepte că, în decursul anilor, calitatea minimă a mediului cerută de comunitate a crescut considerabil şi va creşte în continuare. A existat o perioadă în care problemele protecţiei mediului nu erau prioritare, fiind altele mai importante. Astăzi, situaţia s-a schimbat, schimbîndu-se, de asemenea, şi atitudinea industriei faţă de această problemă. O poluare, care, în mod normal, nu e acceptabilă, poate fi evitată, însă la un preţ care afectează pînă la urmă consumatorul. Industria are, deci, datoria de a reduce poluarea pînă la o valoare conformă cererilor comunităţii, dar costul acestor operaţii trebuie să o menţină competitivă. Conducerile companiilor industriale sînt confruntate tot mai des cu echilibrarea cerinţelor sociale şi economice.*

Probleme de conducere

Tratarea deşeurilor este un aspect important al supravegherii şi controlării poluării mediului pentru majoritatea industriilor, dar, îndeosebi, pentru cea chimică. Trebuie să existe o metodă integrată de controlare a poluării, atît cu solide, cît şi cu lichide şi gaze, nefiind indicată abordarea separată, în funcţie de tipul deşeului. Metodele de evitare a poluării şi costul lor trebuie luate în consideraţie la optimizarea proceselor industriale. O problemă majoră este proiectarea cît mai completă şi amănunţită a eliminării deşeurilor chiar din faza proiectului de bază al unui proces industrial.

Politica generală a unei industrii referitoare la tratarea deşeurilor trebuie orientată astfel, încît să se folosească mijloacele practice cele mai adecvate pentru evitarea poluării mediului. În acest context, „mijloace practice" înseamnă mijloacele care ţin seama de condiţiile locale, de implicaţiile financiare şi de nivelul curent al cunoştiinţelor ştiinţifice. De aceea, este oportun să se impună prin lege metodele de tratare a deşeurilor lichide şi solide. Este în interesul industriei să fie cu un pas înaintea cerinţelor stricte ale legii. Conducerea problemelor de tratare a deşeurilor trebuie să anticipeze reclamaţiile posibile ale comunităţii şi, totodată, să realizeze investigarea imediată a cauzelor tuturor reclamaţiilor.

Proiectarea eliminării deşeurilor

Exista în trecut o tendinţă frecventă a proiectanţilor, de a uita tratarea deşeurilor, indicînd doar pe fluxurile tehnologice, prin săgeţi vagi, îndreptate în sus, deşeurile gazoase, în jos, deşeurile lichide şi lateral, deşeurile solide. Costul tratării deşeurilor era luat rareori în consideraţie la valoarea lui reală. Mentalitatea era că, părăsind procesul de producţie, deşeurile deveneau problema unor anexe oarecare ale întreprinderii. Tactica de conducere cere ca inginerul proiectant să fie conştient de toate efectele pe care un proiect nou le poate avea asupra mediului înconjurător. Deci, el poate să decidă asupra unor metode mai bune şi mai ieftine de control a poluării încă la nivelul etapei de proiectare, evitîndu-se cheltuieli suplimentare prin adăugarea, ulterioară, la uzina terminată, a secţiilor de tratare a deşeurilor. Problema inginerului chimist constă în elaborarea unui procedeu optim (care nu este neapărat acela al investiţiei minime). Există posibilitatea elaborării unui procedeu, astfel încît să asigure o cantitate mai scăzută de deşeuri. Trebuie luate în considerare recircularea şi posibilităţile de transformare ale materialelor.

Pentru a îndeplini cerinţele autorităţilor, deseori este necesară o pretratare a deşeurilor înainte de ultima fază a tratării, dar colectivele de proiectanţi trebuie să fie conştiente că aceste pretratări pot aduce probleme suplimentare. Nu este de nici un folos transferarea agentului poluant dintr-o fază a mediului în alta: de exemplu, îndepărtarea unui component toxic solid dintr-un deşeu lichid şi depozitarea lui ulterioară în natură sau distrugerea unui deşeu toxic şi poluarea concomitentă a atmosferei. Procesele de pretratare nu trebuie privite superficial, ci considerate o parte esenţială a procesului de producţie. Minimizarea costului instalaţiilor şi operaţiilor necesită ingineri chimişti proiectanţi de înaltă calificare, omiterea unor părţi ale uzinei pentru reducerea costurilor nefiind o rezolvare a problemei. Exemplele următoare vor să ilustreze scopul, cerinţele şi problemele proceselor de pretratare.

Detoxificare

Multe deşeuri eliminate de industria chimică sînt toxice: otrăvitoare, carcinogene, dermatitice, teratogene, capabile să degaje vapori lacrimogeni sau producători de tulburări pulmonare, ca de exemplu edeme. În aceste cazuri, prima problemă este detoxificarea. Substanţele toxice sînt rareori inerte chimic, putînd fi transformate în compuşi netoxici, mai puţin toxici sau în forme mai puţin periculoase prin tratare chimică, ţinîndu-se seama de faptul că solidele, de obicei, trebuie aduse în soluţie, pentru a fi tratate chimic, ceea ce înseamnă o problemă în plus de lichid rezidual. Exemple de procese de detoxificare curent folosite sînt: tratamentul chimic al cianurilor cu hipoclorit de sodiu, al izocianaţilor reziduali cu hidroxid de sodiu şi precipitarea metalelor toxice dizolvate ca zinc, cupru, crom şi mercur. Deşeurile deosebit de periculoase trebuie distruse imediat după ce apar; de exemplu, gudroanele bipiridilice, prin incinerare.

Neutralizare

Ajustarea pH-ului efluenţilor lichizi este, probabil, cel mai folosit proces de pretratare. Există mulţi agenţi şi multe tehnici de neutralizare. Lichidele alcaline se neutralizează cu acizi minerali, de obicei, acid sulfuric sau acid clorhidric. Pentru deşeurile de acizi minerali, cei mai folosiţi agenţi sînt piatra de var, var nestins, deşeuri de cretă, carbonat de sodiu, hidroxid de sodiu şi dolomită calcinată. Pentru acizi organici, se preferă neutralizarea cu hidroxid de sodiu (sau, mai bine, distrugerea prin incinerare, fără neutralizare).

Metode fizice

Solvenţii organici dizolvaţi se îndepărtează prin antrenare cu abur. Pentru îndepărtarea pesticidelor din efluenţi se foloseşte cărbune activ. Îndepărtarea şi recuperarea metalelor se face prin electroliză. S-a încercat osmoza inversă, însă mai există probleme, datorită deteriorării membranelor. Se foloseşte foarte mult arderea reziduurilor organice, pentru a obţine o cenuşă uşor depozitabilă.

Tratare finală

Depozitarea deşeurilor solide pe uscat ridică probleme diferite de deversarea lichidelor epurate în canalizare, cursuri de apă şi ape de coastă. Astfel, intenţia celor ce depozitează deşeuri solide pe uscat este ca acestea să rămînă pe locul depozitării, pentru a fi supuse proceselor naturale de consolidare. Pînă în acest an, controlul legal al depozitării deşeurilor solide nu avea norme clar definite. Obiectivul principal fiind prevenirea păgubirii comunităţii, controlul legal se efectua, mai ales, pe baza efectelor secundare. De exemplu, pentru folosirea unui loc de depozitare, trebuia obţinut consimţămîntul autorităţilor planificatoare, o păgubire de orice fel se rezolva printr-o acţiune civilă de drept comun; prevenirea poluării cursurilor de ape sau a apelor freatice era controlată de Autorităţile cursurilor de ape şi de Comitetul apelor. Controlul legal al locurilor de depozitare a deşeurilor şi a bazinelor de decantare era local, neavînd o bază naţională. Legislaţia recentă, anume „Decretul

depozitării deşeurilor otrăvitoare, 1972", cere o abordare mai fermă a depozitării deşeurilor pe uscat. Acest decret penalizează depozitarea pe uscat a deşeurilor otrăvitoare, producătoare de noxe şi poluante, care pot pune în pericol mediul înconjurător.

Comitetul Tehnic Guvernamental al Tratării Deşeurilor Solide Toxice a prezentat în anul 1970 un raport intitulat „Tratarea deşeurilor solide toxice". În acest raport, se spune că „aproape toate deşeurile solide toxice sînt îndepărtate prin depozitare, cantităţi mici fiind incinerate sau depozitate în mare". Comitetul a fost, de asemenea, de părere că „nu au existat cunoştinţe suficiente despre tratarea deşeurilor toxice solide şi semisolide; nu s-a făcut nici un studiu ştiinţific sau măcar sistematic al acesteia".

Toate acestea subliniază importanţa problemei deşeurilor solide şi a depozitării lor pe uscat. Conducerile întreprinderilor vor trebui să reevalueze problemele legate de deşeurile solide. O a doua chestiune ar fi asigurarea unor metode de depozitare, care să evite pericolul poluării mediului.

Depozitare pe uscat

Producătorii de deşeuri solide au luat măsuri, pentru a le putea depozita, fără nici un pericol pentru comunitate. Producătorii de deşeuri trebuie, însă, să ţină seama de faptul că depozitarea controlată se aplică la solide şi semisolide. Deşeurile lichide nu trebuie să fie deversate pe uscat. Volume mari de deşeuri lichide, care conţin cantităţi apreciabile de suspensii solide, pot fi pompate în bazine de decantare. Lichidul separat este considerat lichid rezidual, pentru deversarea lui fiind necesare aprobările de rigoare.

O folosire responsabilă a locurilor de depozitare şi a bazinelor de decantare cere operatori de înaltă calificare. Ei trebuie să fie pe deplin conştienţi de pericolul pe care îl reprezintă deşeurilor chimice; trebuie să cunoască cele mai bune metode de control, precum şi toate măsurile de securitate luate. Problema deşeurilor trebuie rezolvată astfel, încît să se evite păgubirea comunităţii şi degradarea estetică a locurilor de depozitare. Aspectele particulare sînt: evitarea mirosurilor, prafului, fumului, emanaţiilor şi a gazelor reziduale.

Există cîteva considerente ce privesc posibilitatea eliminării deşeurilor prin depozitare. Redăm o parte dintre acestea:

— Transportul deşeurilor: pericole, distanţă şi posibilităţi de acces.

— Efectul asupra populaţiei locale: păgubire posibilă, aspectul deşeurilor depozitate.

— Posibilităţi tehnice: contururi potrivite, posibilitatea de a obţine un material de acoperire, stabilitatea terenului.

— Scurgerea apelor: riscul contaminării apelor de suprafaţă şi de adîncime. Contaminarea apelor de adîncime este mai critică, datorită efectelor de lungă durată.

— Considerente geologice: un studiu geologic şi hidrologic al oricărui teren, propus pentru depozitări, este esenţial. Trebuie luată în considerare stabilitatea mecanică a terenului de depozitare; de exemplu, rezistenţa la forfecare a terenului şi a împrejurimilor, permeabilitatea lui şi caracteristicile de consolidare. Dacă solul este permeabil, fiecare extract poluant poate străbate solul. De aceea, studiul trebuie să includă date asupra grosimii solului aflat deasupra stratului de ape freatice, variaţii de sezon ale acestei grosimi, direcţia şi debitul apelor subterane şi caracteristici ale stratului de fund.

— Securitate: prevenirea accesului persoanelor neautorizate şi animalelor domestice.

Cîteva substanţe toxice pentru peşti.

Substanţa	Apariţie	Doza letală * aproximativă pentru peşte (mg/l)
Acridină	Deşeuri gudronate de la prelucrarea cărbunelui	0,7—1,0
Aldrin	Insecticid	0,02
Alchilbenzensulfonat	Detergent sintetic (în apa de canal)	1—3
Amoniac (neionizat)	Reziduu de la uzine de gaz	2—3
Anilină	La fabricarea explozivilor, coloranţilor	100
Cloramină	Reziduu clorurat	0,06
Clor (liber)	Reziduu la clorurări	0,03
Sulfat de cupru	Algicid, de la prelucrarea metalelor	0,1
Cianuri	La placare etc.	0,04—1 (CN)
DDT	Insecticid	0,01
Fluoruri	De la topitoriile de aluminiu	2,5—6,0
Hidrogen sulfurat	Din mlaştini, la obţinerea H_2SO_4 etc.	0,5—1
Plumb	La prelucrarea plumbului etc.	0,1
Gamexan	Insecticid	0,035
Clorură mercurică	La obţinerea pesticidelor etc.	0,01 (Hg)
Metilmercaptan	La rafinarea petrolului	1,0
Naftalină	În deşeurile gudronate de la prelucrarea cărbunelui	10—20
Ozon	De la dezinfecţia apei	0,01
Paration	Insecticid	0,2
Azotat de argint	În deşeuri fotografice	0,004
Zinc	De la galvanizări, obţinerea mătăsii artificiale	0,01

* Aceste concentraţii pot doar să dea o idee despre toxicitatea substanţelor, care poate varia în limite largi în funcţie de condiţiile de toxicitate şi de specia de peşti supusă testului.

Condiţii admise pentru deversarea efluenţilor industriali în rîuri

Specificări	Limita maximă
Rîuri în care se pescuieşte	
Necesarul biochimic de oxigen (5 zile la 20°C)	20 mg/l
Suspensii solide	30 mg/l
*p*H	5—9
Sulfuri — ca S	1 mg/l
Cianuri — ca CN	0,1 mg/l
Arseniu, cadmiu, crom, cupru, plumb, zinc, nichel (individual sau total)	1 mg/l
Clor liber	0,5 mg/l
Uleiuri şi vaseline	10 mg/l
Temperatura	30°C
Rîuri în care nu se pescuieşte	
Necesarul biochimic de oxigen (5 zile la 20°C)	40 mg/l
Suspensii solide	40 mg/l
*p*H	5—9
Transparenţa unei probe decantate	minim 100 mm
Sulfură — ca S	1 mg/l
Cianură — ca CN	0,2 mg/l
Uleiuri şi vaseline	10 mg/l
Formaldehidă	1 mg/l
Fenoli (ca crezoli)	1 mg/l
Clor liber	1 mg/l
Gudron	lipsă
Metale toxice — individual sau total	1 mg/l
Solide solubile	7500 mg/l
Temperatura	32,5°C
Insecticide sau materiale radioactive	lipsă

3. *Zăcămintele cunoscute de materii prime minerale din SUA sînt serios epuizate. Pentru a satisface cererile, spre sfîrşitul acestui secol, trebuie nu numai să se treacă la recuperări, recirculări şi tehnologii noi pentru găsirea şi exploatarea resurselor naturale, dar trebuie să se exploateze şi zăcămintele considerate astăzi neeconomice. Mai mult, pentru unele materiale cum este cromul, SUA va rămîne dependentă de import.*

Deşi aceste concluzii generale ale primei evaluări comprehensive făcute de Prospectarea Geologică din SUA asupra resurselor minerale americane în viitorii 20 de ani nu sînt surprinzătoare, totuşi nu sînt de natură să liniştească. Într-adevăr, ele vin să sublinieze dezbaterile crescînde referitoare la impozitele pe creditele de investiţii pentru calificarea în exploatarea petrolului şi gazelor, permiterea epuizării zăcămintelor, reglementări statale şi locale, stimulente pentru încurajarea recirculării materialelor şi o mult întîrziată revizuire a legilor federale privind mineritul şi resursele minerale. De asemenea, criza de resurse minerale în SUA are implicaţii asupra industriei chimice, îndeosebi asupra rolului ei de realizator şi exploatator de tehnologii şi consumator de materii prime.

În raportul Prospectării Geologice au fost examinate, în total, mai mult de 60 de minerale şi produse energetice, de la abrazive, molibden, zirconiu, pînă la petrol. Amplul raport a inclus informaţii asupra folosirii, tehnologiei şi aspectelor economice legate de materialele specificate, în multe cazuri fiind prezentate şi tehnici de prospectare a zăcămintelor.

Potrivit părerilor incluse în raport, consumul de minerale va fi enorm în viitor. Chiar la o scădere a consumului pe cap de locuitor, va fi necesar să se construiască o „a doua Americă", în următorii treizeci de ani, în sensul duplicării sau înlocuirii uzinelor fizice construite pînă în prezent. Majoritatea materiilor prime necesare pentru aceste construcţii va fi extrasă din zăcămintele, astăzi neeconomice, sau din zăcăminte nedescoperite.

Necesitatea crescîndă de minerale implică probleme accentuate de mediu. Astfel, numeroase minerale se vor extrage din minereuri sărace, ceea ce determină prelucrarea unor volume imense, cu efecte negative asupra protecţiei mediului înconjurător, dacă extracţia şi folosirea lor nu se va face cu cea mai mare grijă.

Producţia viitoare va fi dependentă, în mare măsură, de costul şi posibilitatea procurării unor cantităţi sporite de energie, necesare pentru prelucrarea zăcămintelor sărace. Aceasta reprezintă o problemă complexă pentru SUA, care se află într-o criză energetică — îndeosebi în privinţa petrolului şi gazelor naturale — criză ce pare că va continua încă mulţi ani.

Un rezumat al raportului Prospectării Geologice susţine că sînt extrem de dificil de găsit condiţiile în care SUA îşi va putea acoperi singură întregul necesar de petrol şi gaz. În termenii cererii şi ofertei interne, raportul arată că rezervele de petrol ale SUA sînt de 4,33 bilioane m^3, comparate cu producţia internă de 0,393 bilioane m^3 petrol. Faţă de rezervele de gaz natural, cifrate la 7,54 trilioane m^3, consumul total de gaz al SUA în anul 1972 a fost de 0,637 trilioane m^3.

Potrivit raportului, 29% din necesarul de petrol şi gaz natural al SUA este satisfăcut prin import. Mai mult, cifrele de import prevăzute, precum şi cererea crescîndă şi scăderea prevăzută a producţiei interne, vor duce la creşterea, în continuare, a importului de petrol şi gaz natural.

Importurile altor materii prime minerale şi-au adus contribuţia la satisfacerea cererii interne în ultimii ani. De exemplu, întreg necesarul de crom al SUA provine din import şi nu s-au făcut descoperiri semnificative de resurse noi. Resursele cunoscute în SUA constau din zăcăminte sărace, care s-ar epuiza în 4—5 ani.

SUA importă, de asemenea, circa 33% din cele 125 milioane tone de minereu de fier necesare anual. Resursele interne se cifrează la 100,6 bilioane tone — majoritatea în minereu sărac — şi există tehnologii adecvate pentru exploatarea unei părţi considerabile a acestor zăcăminte. Analizînd celelalte resurse de materii prime minerale ale SUA, se aplică calificativele de la resurse „enorme", pînă la resurse „neînsemnate".

— Aluminiu. Există resurse enorme de minereu sărac, care, însă, nu poate fi prelucrat fără revoluţionarea tehnologiei sau fără costuri mai ridicate. În prezent, SUA produce circa 13% din necesarul său.

— Cupru. La actualul consum, există rezerve pentru 45 ani. Totuşi, raportul remarcă faptul că rezervele adecvate pentru timp mai îndelungat depind de descoperirea unor zăcăminte noi sau de metode noi de extragere a cuprului din minereurile sărace.

— Mangan. De fapt, nu există rezerve interne. Resursele cunoscute sînt de calitate slabă şi dificil de exploatat, însă există cercetări promiţătoare în vederea exploatării manganului din zăcăminte de pe fundul mărilor.

— Mercur. Producţia internă acoperă mai puţin de o treime din nevoile interne. Perspectivele pentru găsirea unor zăcăminte noi sînt minime, cu excepţia unor părţi din sud-vestul Alaskăi. Recuperarea mercurului din deşeurile industriale ar duce la o sensibilă creştere a producţiei, rezolvîndu-se totodată şi o problemă de protecţia mediului.

— Argint. Numai argintul folosit anual în fotografie depăşeşte producţia internă. Din totalul rezervelor americane cunoscute (6,2 milioane kg), două treimi se pot obţine ca produse secundare la exploatarea zăcămintelor de cupru, plumb, zinc şi aur. Închizîndu-se o serie de topitorii interne, a scăzut şi producţia de argint.

În concluzie, se pare că există puţine materii prime minerale pentru care SUA are rezerve suficiente pentru sute de ani. La aceasta, se adaugă pierderea unor materiale nerecuperate din deşeurile industriale, ca de exemplu, bismutul, cadmiul şi cobaltul — produse secundare la obţinerea plumbului — care sînt considerate deşeuri şi sînt aruncate datorită neeconomicităţii recuperării lor.

4. *Cercetătorii de la Institutul pentru Biochimia Solului, Braunschweig, au propus o metodă de recuperare a ligninsulfonaţilor, deşeuri ale industriei de celuloză, care, actualmente, se mai ard. Leşiile de la obţinerea celulozei se filtrează, se preconcentrează la 30% şi apoi se supun unei amonizări oxidative cu O_2 şi NH_3, la 110—130°C şi 10—30 at, într-un reactor cu flux circular; produsul se granulează şi se usucă. Acesta este un îngrăşămînt excelent cu azot (18—22% N), cu durată lungă de acţiune, potrivit, mai ales, pentru soluri uşor levigabile.*

În R. F. Germania s-a realizat un procedeu de recuperare a ghipsului rezidual de la obţinerea acidului fosforic. Acest ghips, pînă în prezent, nu se folosea, datorită impurităţilor care influenţau negativ cristalizarea lui, fiind depozitat ca deşeu. Procedeul constă în transformarea dihidratului prepurificat, într-o autoclavă, în α-semihidrat cu separarea concomitentă a impurităţilor rămase. Acest produs poate fi folosit, imediat după adaos de apă, la obţinerea unor prefabricate din ghips, sau poate fi transformat prin uscare în pulbere de ghips.

S-au mai elaborat trei procedee pentru recuperarea nămolului roşu, reziduu de la obţinerea aluminei, care pot fi folosite în funcţie de conţinutul în oxid de fier al nămolului. Nămolul roşu, cu un conţinut mai ridicat de 45% oxid de fier, poate fi prelucrat la fier brut sau oţel, prin adăugare de calcar şi cărbune, într-un proces de reducere directă în două trepte şi anume : prereducere într-un cuptor rotativ şi apoi reducere finală într-un cuptor de topire. Se preconizează realizarea unei instalaţii de 1000 t/an pentru Japonia. Nămolul roşu, cu un conţinut mai scăzut de oxid de fier, se extrudează, după ce, în prealabil, a fost amestecat cu materiale auxiliare, se usucă şi se arde, obţinîndu-se cărămizi de calitate foarte bună sau, după o tratare cu acid sulfuric, se obţine un agent de floculare pentru epurarea chimică a apelor reziduale.

De asemenea s-a realizat un procedeu de recuperare a cenuşii de pirită, prin folosirea ei la fabricarea cărămizilor. Astfel, nisipul se înlocuieşte pînă la 40% cu cenuşă de pirită (85% Fe_2O_3), pentru a da cărămizilor o rezistenţă mai mare. Acestea prezintă, însă, încă efloreşcenţe şi o aderenţă scăzută a mortarului. Frimele Hoechst şi Uhde au elaborat un procedeu de recuperare a produselor organice secundare provenite de la reacţiile de clorurare. Numai în R. F. Germania se obţin anual 50 000 t de astfel de produse, care trebuie arse cu cheltuieli mari pe cînd depozitarea lor este interzisă prin lege. Astfel, în anul 1971 s-au ars 27 000 t reziduuri clorurate cu un cost de 90—200 DM/t. Procedeul elaborat se bazează pe cloroliza deşeurilor clorurate, adică tratarea lor cu clor la circa 200 at şi 600°C, într-un reactor de nichel cu o cămaşă de rezistenţă din oţel aliat, obţinîndu-se CCl_4 şi HCl uscat. Clorul şi componentele volatile separate se recirculă. Cerinţele pe care materia primă alifatică şi aromatică trebuie să le îndeplinească sînt scăzute : să lipsească materialele solide, maximum 25 p.p.m. sulf şi conţinut mic de oxigen. Fosgenul, obţinut datorită conţinutului în oxigen, se îndepărtează prin spălări. Actualmente, se proiectează o instalaţie de 50 000 t/an (cost circa 5 milioane dolari).

5. *La un recent congres ţinut la Cambridge, s-au dezbătut o serie de probleme legate de resursele de materii prime şi de recuperările de materii prime din deşeuri*

industriale. Redăm cîteva din problemele tratate :

Procedeele cele mai moderne pentru desalinizarea și recuperarea apei sînt cele bazate pe schimb ionic, electrodializă și osmoză inversă. În funcție de calitatea dată și cerută a apei se folosește o combinație sau alta a procedeelor amintite. Se presupune că aceste procedee vor găsi o răspîndire mai largă în industrie, pe de o parte, datorită considerentelor ecologice, pe de altă parte, fiindcă prin aceste procedee se obține un concentrat a cărui prelucrare, în vederea unor recuperări, pare a fi rentabilă. O încercare reușită de recirculare a unor ape reziduale s-a făcut în instalațiile de galvanizare. Astfel, s-au semnalat reduceri de pînă la 80% a apelor reziduale la obținerea motoarelor Rolls Royce, datorită unor reorganizări, recirculări de ape și unor procedee modificate. De remarcat faptul că apa recirculată nu trebuie să fie neapărat de calitate foarte bună, ci doar să corespundă cerințelor procesului respectiv, ape mai concentrate implicînd, totodată, purificări mai ieftine și obținerea unei cantități reduse de nămol.

O problemă, de asemenea importantă, este recuperarea metalelor din apele reziduale, datorită toxicității, cît și valorii acestora. Astfel, numai apele menajere dau, după decantare, un nămol cu un conținut mediu de 310 mg Cu, 35 mg Ni și 600 mg Zn per kg de masă uscată. În felul acesta, în Marea Britanie se pierd anual 500 t cupru și 100 t cadmiu. Acest conținut în metale grele este dezastruos pentru epurarea biologică și face imposibilă folosirea nămolului, de exemplu, ca îngrășămînt. S-a pus la punct un procedeu prin care se semnalizează creșterea peste limita admisă a conținutului în metale grele a apelor reziduale, cu ajutorul unor electrozi de argint/sulfură de argint, printr-un adaos controlat de sulfură de sodiu, evitîndu-se inhibarea instalației de epurare biologică, datorită metalelor grele sau, în cazurile mai grave, reducîndu-se această inhibare (pînă la conținuturi de 2,7% Cd). Nămolul contaminat se separă și se arde. Reziduul de ardere permite o eventuală recuperare rentabilă a metalelor.

S-a realizat o instalație de reducere a conținutului în fosfat a apelor reziduale prin pre-, simultan- sau postprecipitare, chimică, în cadrul instalațiilor de epurare biologică. Bineînțeles, investițiile sînt cu circa 10% și costurile, cu 4—26% mai mari decît pentru instalațiile numai mecanic-biologice, însă, prin procedeul acesta, chiar la pH = 7, se precipită simultan Pb, Cu, As și Cr, cu o separare concomitentă de bacterii. De remarcat că se folosesc 16 g de agent de precipitare, pentru precipitarea a 1 g de fosfor. Există, de asemenea, un procedeu care realizează recuperarea fosforului elementar la temperaturi de 1050°C, din nămol de precipitare.

6. Combinînd piroliza cu spectroscopia de masă, un colectiv de cercetători olandezi a realizat o interesantă metodă de identificare rapidă a bacteriilor. Dacă metoda va rezista criticilor, probabil că într-o bună zi aparatura automată, bazată pe piroliză și spectroscopie de masă, de identificare a microorganismelor, va înlocui metodele serologice greoaie și încete, folosite actualmente în laboratoarele clinice.

Ideea pe care se bazează noua metodă este că fiecare microorganism prezintă o structură biochimică specifică speciei sale. Prin explorări spectrometrice de masă repetate, se poate obține „amprenta digitală" de recunoaștere a microorganismului. Tehnica — prescurtată Py — MS — nu este limitată la identificarea microorganismelor. Ea poate fi folosită și la caracterizarea unor biopolimeri, ca polizaharidele, a condițiilor metabolice în celule umane patologice și a unor polimeri din comerț. Metoda poate fi folosită și în medicina legală.

Ideea folosirii unor metode fizico-chimice la identificarea microorganismelor nu este nouă. Astfel, s-au pus la punct metode de identificare microcalorimetrice a bacteriilor și o metodă, pe baza pirolizei și cromatografiei de gaze (Py—GC), pentru identificarea agenților patogeni. Metoda Py—MS este însă superioară metodei Py—GC, datorită sensibilității mult mai mari, putîndu-se folosi nanograme de probă, în loc de micrograme, ca la Py—GC, cît și datorită rapidității mult mai mari, metoda Py—MS fiind de circa 50 de ori mai rapidă (o determinare prin Py—MS durează mai puțin de 1 minut, în timp ce analiza Py—GC depășește 1 oră, chiar cu coloane cu rezoluție mare).

Un alt avantaj ar fi stocarea și prelucrarea mai ușoară, cu calculatoare, a rezultatelor spectrometriei de masă. Totodată, reducerea în timp a performanțelor unei coloane și diferențele care apar frecvent la înlocuirea unei coloane cu alta fac dificilă supravegherea și ajustarea explorărilor gazcromatografice prin calculatoare.

Un element-cheie al aparatelor Py—MS este piroliza la punctul Curie. Se realizează, astfel, încălziri extrem de rapide a probelor pînă la o temperatură precisă, predeterminată. Un alt element de bază îl constituie filtrul de masă cuadrupolic, mult mai ieftin și mai puțin voluminos decît magneții de focalizare obișnuiți ai spectrometrelor.

Tehnica punctului Curie se bazează pe proprietatea unor metale, ca nichel, cobalt, fier și a aliajelor lor, de a se transforma din feromagnetice în diamagnetice, dacă sînt încălzite într-o bobină de înaltă frecvență. Tranziția apare la o temperatură precisă, specifică pentru fiecare metal. După atingerea punctului, de obicei în fracțiuni de secundă, continuarea încălzirii nu ridică temperatura metalului, datorită faptului că pierderile și cîștigurile de energie se echilibrează. Puncte Curie ale cîtorva metale : pentru nichel —358°C, pentru cobalt — 1128°C.

O analiză tipică de Py—MS decurge în felul următor : Sîrma de punct Curie, aleasă pentru o anumită temperatură de piroliză, se introduce în cultura de microorganisme și apoi, într-o cameră de reacție din cuarț, înconjurată de o bobină de înaltă frecvență. Bobina este conectată la un generator cu o putere de ieșire de 1,5 kw, la 1,1 MHz. Încălzind-o, sîrma ajunge la punctul Curie în fracțiuni de secundă și proba este supusă pirolizei. Timpul de piroliză se menține la valori reduse, de obicei între 0,2 și 1 secundă, pentru a evita reacții chimice sau fragmentări secundare a produșilor de piroliză. Acești produși trec din zona de încălzire într-o cameră de expansiune, menținută la circa 150°C și acoperită cu trei straturi de aur pentru a evita adsorbția moleculelor pe suprafața camerei. Apoi difuzează printr-un orificiu în zona de ionizare, prevăzută cu filtrul de masă cuadrupolic și cu un multiplicator electronic. Impulsurile provenite de la multiplicatorul electronic sînt amplificate, modulate și filtrate de paraziți, trecînd, apoi într-un integrator multiplu de impulsuri.

În timpul trecerii lor prin filtrul de masă cuadrupolic, produșii de piroliză ionizați sînt continuu baleiați, semnalele rezultate pentru mai multe baleieri fiind însumate cu ajutorul integratorului multiplu de impulsuri, pentru o perioadă de 10 secunde, sau astfel, încît să se obțină un spectru clar. Însumarea se face prin integrarea curentului ionic total pentru fiecare valoare m/e (masă/încărcare electrică). Spectrul obținut este mult mai exact decît cel pentru o singură citire. Totodată, raportul semnal-semnal parazit este favorabil.

Presiunea în camerele de piroliză și expansiune, cît și în zona de ionizare, se menține 10^{-7} torr. După fiecare analiză, se pot îndepărta ionii reziduali prin pompare, pregătirea unei analize noi durînd numai cîteva minute.

Generarea ionilor moleculari se poate face în mai multe feluri. O metodă constă din bombardarea cu electroni, putînd apărea, însă, chiar lucrîndu-se la tensiuni de 13—15 e.v., fragmentări ale produșilor mai labili de piroliză. Altă metodă folosește un cîmp ionizant, transferîndu-se fragmentelor de piroliză un mic exces de energie, pericolul fragmentării ulterioare fiind mult mai redus.

Aparatul de Py—MS folosește tehnica cîmpului de desorbție, avantajul acesteia constînd într-o postfragmentare foarte redusă, dată fiind simultaneitatea pirolizei și ionizării, reducîndu-se, totodată, la un minimum, timpul de staționare a moleculelor în zona de reacție.

Metoda de Py—MS nu are ca obiect determinarea compoziției chimice precise a bacteriilor, ci realizarea unui spectru caracteristic fiecăreia. Acest spectru depinde de structura peretelui celular, deși există cazuri în care apar mai degrabă diferențe de structură între citoplasme, decît între pereții celulari. În aceste cazuri, variațiile spectrale sînt așa de slabe, încît nu se poate diferenția un organism de altul, în stadiul actual al metodei.

Actualmente, s-au făcut identificări de streptococi, klebsiella (o clasă de microorganisme care produce frecvent infecții în spitale fiind greu de identificat prin metode serologice) și micobacterii (din care face parte și bacilul tuberculozei). Reproductibilitatea citirilor este excelentă. Un eventual scop l-ar constitui realizarea unei biblioteci a „amprentelor digitale" a microorganismelor, stocate într-un calculator. Amprenta unui microorganism „necunoscut" ar putea fi repede identificată prin comparare cu informațiile stocate.

★

În R. F. Germania se va construi, în curînd, o uzină de obținere a pastei sintetice de celuloză. Capacitatea uzinei, a cărei materie primă va fi pe bază de

etilenă, se estimează la 10.000—50.000 tone metrice pe an. O astfel de uzină există deja în Japonia, actualmente fiind în probe tehnologice.

★

În S.U.A., s-a realizat un sistem de fermentare a deşeurilor de hîrtie la glucoză. Sistemul va fi prevăzut cu dispozitive de automatizare conduse de maşini de calcul; în final, se vor obţine şi antibiotice şi medicamente.

★

Au fost obţinuţi noi derivaţi polizaharidici, solubili în solvenţi organici. Aceşti compuşi sînt derivaţi de silil ai cîtorva polizaharide — amidon, celuloză, acid alginic. Ei sînt solubili în solvenţi ca eter, cloroform şi toluen, în timp ce compuşii iniţiali nu sînt solubili. Întrebuinţări potenţiale ar fi la acoperirile hîrtiei şi la apretarea textilelor.

★

Se studiază folosirea, la fabricarea aripilor de avion, a unor compuşi epoxidici armaţi cu filamente de bor. Scopul studiului constă în înlocuirea unor metale ca aluminiu, cu fibre de bor, realizîndu-se structuri cu o rezistenţă mecanică mai bună şi o viaţă mai lungă.

★

Se pare că s-a reuşit obţinerea unor semiconductori şi dispozitive semiconductoare îmbunătăţite, pe baza unor compuşi metal-porfirinici. Astfel, s-au sintetizat şi s-au caracterizat complecşi asimetrici cu legături metal-metal şi lanţuri polimerice de unităţi organometalo-porfirinice. Unităţile chimice, obţinute prin legare de metal de porfirină ca în segmentul hemic al hemoglobinei, prezintă proprietăţi foarte bune de conducţie şi rezonanţă electrică.

★

În S.U.A. s-au obţinut trei noi medicamente, potenţial anticancerigene. Aceste substanţe — Streptovaricina D, Streptoval C şi Depmavarona — sînt inhibitori specifici potenţiali ai transcriptazei inverse. Această enzimă permite multiplicarea virusurilor de cancer şi infectează celulele, transferînd informaţia genetică de la acizii nucleici virali la cei normali.

★

A fost realizată o nouă metodă de sterilizare cu formaldehidă a camerelor contaminate cu agenţi patogeni. Metoda, care înlocuieşte vechiul sistem de stropire manuală cu formalină, se bazează pe o instalaţie alcătuită din trei unităţi: un evaporator, un neutralizator şi instrumente de control. Se evaporă paraformaldehidă solidă pentru sterilizarea aerului din cameră. Aerul este trecut apoi printr-un neutralizator în care formaldehida reacţionează cu carbonat de amoniu, în prezenţă de cărbune de lemn activat, obţinîndu-se hexametilentetramină.

★

A fost realizat un procedeu dublu alcalin pentru îndepărtarea SO_2-ului din gazele reziduale, cu un randament de 95%. Acesta constă din îndepărtarea particulelor solide şi a bioxidului de sulf prin spălarea în scrubere a gazelor reziduale cu o soluţie de hidroxid de sodiu. Lichidul din scruber este parţial recirculat, restul tratîndu-se cu var, iar ionul SO_4 este reţinut ca gips. Hidroxidul de sodiu, după o prealabilă clarificare, este regenerat şi recirculat. Cantitatea de ape reziduale este minimă.

★

În ultimul timp, a crescut tendinţa folosirii deşeurilor de la prelucrarea lemnului la obţinerea pastei de hîrtie. În S.U.A., 34% din lemnul necesar pentru cele 47 mil. t pastă de hîrtie produse în anul 1972, a fost acoperit de deşeuri de la fabrici de cherestea şi alte industrii prelucrătoare de lemn. În anul 1950, acest procent a fost doar de 5%. Astfel, deşi s-a înregistrat o creştere accentuată a producţiei de pastă de hîrtie, consumul de „lemn rotund" a crescut relativ puţin.

★

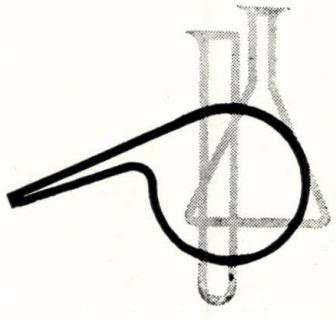
S-a realizat un produs pe bază de amidon, care absoarbe apă de 300 ori greutatea sa. Dispersii ale produsului, obţinute prin hidroliza alcalină a unor copolimeri grefaţi amidon-poliacrilonitrili, se usucă cu aer, obţinîndu-se filme. Dacă filmelor li se adaugă apă, se umflă formînd plăci sau geluri, identice ca formă, însă au o suprafaţă de 30 ori şi un volum de 300 de ori mai mari.

★

În R. F. Germania s-a trecut la întocmirea unui studiu privind obţinerea hîrtiei sintetice, care va costa 350.000 dolari şi va dura circa 15 luni.
Acesta va determina rapiditatea pătrunderii produselor sintetice în industria hîrtiei şi efectele economice asupra resurselor de pastă de hîrtie din lemn şi a altor ingrediente de bază în producţia de hîrtie.

★

O grupă de cercetători de la Snia Viscosa, împreună cu Institutul de Chimie Industrială de la Universitatea din Milano, a pus la punct în fază de laborator, un nou procedeu de obţinere a caprolactamei. Este vorba de o modificare a procedeului industrial Snia Viscosa, la care toluolul este trecut, cu acid benzoic, în acid hexahidrobenzoic, iar acesta, cu acid nitrozilsulfonic, în prezenţa oleumului, în caprolactamă. Avantajele noului procedeu sînt: cantitatea de sulfat de amoniu subprodus este mult mai mică şi are un randament de fabricaţie mare de 92—95%



Am reținut pentru dumneavoastră...

În industria acidului fosforic sînt de semnalat următoarele progrese mai importante:
Compania norvegiană Norsk Hydro a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea acidului fosforic din leșiile-mume obținute la cristalizarea azotatului de calciu rezultat prin atacul rocilor fosfatice cu acid azotic. Procedeul a fost experimentat într-o instalație semiindustrială la Porsgrunn. Procedeul constă din tratarea soluțiilor-mume ce conțin acid fosforic, acid azotic și mici cantități de azotat de calciu cu acid sulfuric, într-un reactor, în care masa de reacție este amestecată și încălzită. Sulfatul de calciu format precipită și este filtrat din soluție, cu ajutorul unui filtru orizontal. Filtratul rezultat este trecut la un evaporator. Acidul azotic și, parțial, apa sînt eliminate din amestec sub un vid parțial. Vaporii rezultați sînt condensați și trecuți într-o coloană de distilare, din care se recuperează acidul azotic sub formă de soluție de 60%. Excesul de apă este eliminat. Din instalația de evaporare rezultă un acid fosforic cu 60—65% P_2O_5 și cu un conținut în fluor de sub 500 p.p.m., acid care, din punct de vedere calitativ, corespunde utilizării acestuia la fabricarea de fosfați de uz furajer. Acidul azotic recuperat este suficient de concentrat pentru a putea fi utilizat la atacul rocilor fosfatice. Soluția de acid fosforic rezultată după precipitarea sulfatului de calciu, conținînd și acid azotic poate fi neutralizată și transformată în îngrășăminte NPK cu un conținut de P_2O_5 solubil în apă de 98%. Dacă se merge pe această linie la precipitarea calciului, respectiv la descompunerea azotatului de calciu, acidul sulfuric poate fi înlocuit cu sulfat de amoniu.
Cantitatea de acid sulfuric necesară fabricării acidului fosforic prin procedeul descris depinde de modul în care s-a operat instalația de obținere a nitrofosfaților, respectiv de cît azotat de calciu a rămas în soluție după cristalizare și filtrare. Dacă cristalizarea azotatului de calciu a avut loc prin răcire puternică, cantitatea de acid sulfuric necesară este de 0,4 t pe tona de P_2O_5. Din instalație, rezultă, inițial, azotat de calciu tetrahidrat care cuprinde 0,6 t N/t.
În instalațiile de fabricare a acidului fosforic pe cale umedă din S.U.A., au început să se folosească filtrele Landskrona de proveniență suedeză, care prezintă o eficiență de spălare superioară filtrelor uzual folosite pînă în prezent și ocupă un spațiu mai redus. Pînă în prezent, s-au construit filtre de acest tip cu o suprafață de filtrare de 45 m^2 și se întrevede posibilitatea unor filtre cu suprafețe de filtrare mai mari.
Un alt tip de filtru, ce cîștigă tot mai mult teren în industria acidului fosforic, îl constituie filtrul Birdfrayon cu o suprafață de filtrare de 195 m^2 și cu un diametru de 22 m. Acest filtru cu o capacitate de filtrare de peste 1000 t/zi este folosit în instalațiile de acid fosforic din Iran, Mexic, Canada, Filipine, India, Brazilia, S.U.A., Chile.
Fosforul elementar, materia primă de bază în fabricarea acidului fosforic pe cale termică, se obține printr-un nou procedeu pus la punct de compania vest-germană Knapsack, în pat fluidizat. În procedeul convențional, fosforul elementar se produce în cuptor electric prin încălzirea rocii fosfatice cu cărbune și nisip, cu formare de silicat de calciu, oxid de carbon și fosfor. În acest procedeu, utilizarea patului fluidizat prezintă dificultatea asigurării unui contact intim între cei trei reactanți solizi, iar formarea unei zguri lichide de silicat blochează orificiile de introducere a gazelor fluidizante. În noul procedeu, ca gaz fluidizat se folosește oxidul de carbon rezultat din cocs. În aceste condiții, silicatul de calciu lichid se elimină cu ușurință pe la baza cuptorului. Principalul factor care condiționează funcționarea cuptorului îl constituie mărimea particulelor de materii prime. În acest sens, trebuie menționat că cel puțin 95% din întreaga cantitate de fosfați, cocs și nisip nu trebuie să aibă mărimea granulelor mai mici de 0,01 mm și mai mare de 0,5 mm. Roca fosfatică și nisipul sînt introduse într-un cuptor cu pat fluidizat, în curent de oxid de carbon generat de particulele de cocs menținute la temperatura de 1500°C cu ajutorul curentului electric. Pe la baza cuptorului se elimină zgura și ferofosforul. Pentru pornirea cuptorului, se introduce gaz din exterior pentru menținerea cocsului în strat fluidizat, pînă ce se atinge temperatura de lucru. Apoi, se introduc ceilalți doi reactanți și se suprimă admisia de gaz din exterior. Temperaturi de lucru de sub 1300°C nu sînt recomandate, întrucît apar dificultăți la evacuarea zgurii, iar temperaturi de peste 1700°C duc la formarea de carbură de siliciu.
În anul 1972, exportul mondial de roci fosfatice a crescut cu 3 mil. t., atingînd 43.377.000 t. Primul loc în lume îl deține Marocul, cu un volum de export de 13 559 000 t, locul al doilea S.U.A., cu 12 868 000 t. și locul al treilea îl ocupă Uniunea Sovietică, cu peste 6 259 000 t. Printre marii exportatori figurează în continuare Tunisul cu 2 306 000 t, Togo cu 1 855 000 t și Senegalul cu 1 594 000 t. Creșterea producției de roci fosfatice este pusă, în principal, pe seama creșterii consumului de îngrășăminte fosfatice în Europa. Astfel, consumul de roci fosfatice a crescut în anul 1972 în comparație cu anul 1971, de la 3,86 mil. la 4,22 mil. în Franța, de la 1,58 la 1,93 mil. t în Olanda, de la 1,58 la 1,96 mil. t în Spania. Creșterile de consum de roci fosfatice au crescut și în alte țări. Astfel, în Canada, consumul a sporit cu 270 000 t, în Brazilia cu 230 000 t.
Principalul exportator, Marocul, și-a sporit exportul de roci fosfatice în anul 1972 cu peste 1,7 mil. t în comparație cu anul 1971. Principalii importatori de roci fosfatice din Maroc sînt țările europene. Italia a importat în anul 1972 cu peste 500 000 t mai mult decît în 1971. Spania, cu 223 000 t, Anglia, cu 140 000 t, Olanda, cu 91 000 t, Polonia, cu 240 000 t, Iugoslavia, cu 180 000 t. Capacitatea de extracție și export a rocilor fosfatice din Maroc depășește în prezent 4 mil, t. ca urmare a dezvoltării instalațiilor de extracție din regiunea Kouribga.
Cel de al doilea exportator, S.U.A., și-a sporit în anul 1972, exportul de roci fosfatice cu 10% față de 1971. Din volumul total al exportului, 4,4 mil. t au fost exportate în țările vest-europene, 3,5 mil. t, în Asia, 2,7 mil. t, în Canada și 1,6 mil. t, în țările Americii Latine.
Principalul importator de roci fosfatice din S.U.A. în Europa este R. F. Germania, unde importul a crescut de la 1,6 mil. t în 1971 la 2,32 mil. t în 1972. În Asia, principalul importator de fosfați de Florida este Japonia, cu peste 2 mil. t, urmată de Iran, India, Coreea de Sud și Filipine. Canada a importat în anul 1972, 2,67 mil. t roci fosfatice, în comparație cu 2,4 mil. t în 1971, iar Mexicul a importat 781 000 t. Rocile fosfatice exportate de Uniunea Sovietică au fost, în principal, consumate de țările lagărului socialist. În afara acestora, R. F. Germania a importat 855 000 t, Finlanda, 388 000 t, iar Norvegia, 268 000 t. De asemenea, au mai importat roci fosfatice: Austria, Olanda, Suedia, Belgia și Danemarca.
Exportul de roci fosfatice al Tunisului, care a sporit în 1972 cu 5% față de 1971, a fost destinat Franței, Angliei, Austriei, Greciei, precum și țărilor socialiste din răsăritul Europei. De asemenea, Tunisul a exportat în 1972 roci fosfatice în R. P. Chineză, Brazilia și Uruguay.
Algeria a exportat în anul 1972 anumai 340 000 t roci fosfatice față de 450 000 t în anul 1971. Producția acestei țări a fost exportată, în principal, Franței, Chinei și țărilor socialiste din răsăritul Europei. În Algeria, există dificultăți în legătură cu transportul minereurilor de la zăcămînt la porturi și în legătură cu calcinarea rocilor fosfatice.
Togo a exportat, în cursul anului trecut, 1,86 mil. t roci fosfatice, cu 5% mai mult decît în anul 1971. Principalul importator a fost Franța cu 1,055 milioane tone, urmată de Belgia, Olanda și R. F. Germania. Datorită calității superioare a fosfaților de Togo, capacitatea de extracție a zăcă-

mintelor s-a mărit în anul 1973, de la 1,8 la 2,4 milioane tone anual. O altă țară exportatoare de zăcăminte de calitate superioară este Senegalul al cărui export a sporit de la 1,17 la 1,45 mil. t din anul 1971 în anul 1972. Principalii importatori sînt Franța, Olanda, Anglia, Grecia, Portugalia, Italia, R. F. Germania și Finlanda, iar în afara Europei, Japonia și India. Senegalul exportă, de asemenea, în Franța fosfat de aluminiu, tot pentru industria de îngrășăminte.
Iordania a exportat, în anul 1972, 952 000 t roci fosfatice din care 731 000 în țările asiatice și 182 000 t în țările europene. În anul 1973, se prevede o extindere a exporturilor în India, Japonia, Tanzania și Pakistan. Ca urmare, la nivelul anului 1975 se prevede că volumul exportului de roci fosfatice al Iordaniei va spori la 2,25 milioane tone.

Printre noile tehnologii apărute pe plan mondial în ultimul timp, următoarele par a fi mai interesante:

— Un nou procedeu de fabricare a aluminiului, pus la punct de grupul ALCOA (S.U.A.), în urma unor cercetări care au durat 15 ani și au costat 25 mil. dolari. Noul procedeu prezintă următoarele avantaje principale:

— consumul de energie electrică este cu 30% mai redus;

— s-a renunțat la folosirea criolitei. În prezent, se construiește o instalație de 15 000 t/an, care, după ce va confirma parametrii proiectați, va fi dublată.

Procedeul ALCOA constă din clorurarea aluminei cu formarea de clorură de aluminiu care este supusă electrolizei în stare topită, cu obținerea de aluminiu și clor. Clorul este reciclat în instalație. Datorită rezistivității electrice mai mici a clorurii de aluminiu, în comparație cu alumina în amestec cu criolitul, consumul de energie electrică este mai redus.
Folosirea unor celule de electroliză, complet etanșe, din care clorul este reutilizat integral în proces, elimină complet problema degajării fluorului în mediul înconjurător, care creea mari dificultăți uzinelor de aluminiu. Datorită reducerilor ce vor apărea în prețul de cost al aluminiului, se prevede o largă extindere a noului procedeu în dauna celui existent, fapt ce va influența și asupra industriei fluorului. În acest sens, se întrevede că, pentru fluorul degajat la atacul rocilor fosfatice cu acizi minerali pentru fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, industria îngrășămintelor cu fosfor va trebui să găsească noi debușeuri, întrucît principalul consumator actual va dispărea.
Un nou procedeu de obținere a potasiului pe cale termochimică pus la punct de grupul Kuapsack din R. F. Germania.
Pînă în prezent, potasiul metalic pur se obținea prin electroliza hidroxidului sau a clorurii de potasiu topite sau, în stare mai puțin pură, prin reducere termochimică. Pentru separarea potasiului topit din masa de reacție, în cazul procedeului termochimic, masa de reacție se supunea unei presiuni mai reduse pentru volatilizarea potasiului și recuperarea acestuia prin condensarea vaporilor formați.
Datorită consumului mare de energie electrică, metoda electrolitică este costisitoare, așa încît cercetările recente s-au axat pe metode termochimice pentru reducerea carbonatului de potasiu, a hidroxidului sau a unei halogenuri cu cărbune, carbură de calciu, siliciu, ferosiliciu, aluminiu sau magneziu. Carbidul este higroscopic, iar fluorura de potasiu este scumpă. Ca materie primă, carbonatul de potasiu nu este indicat, datorită pericolului de explozie pe care îl prezintă în timpul reducerii prin formarea de carbonil de potasiu. Noul procedeu elimina toate aceste dezavantaje. Ca materie primă se folosește sulfatul de potasiu, iar ca agent de reducere, fierul. Viscozitatea mare a sulfatului de potasiu topit a fost redusă prin adaos de oxid de calciu.
Sulfatul de potasiu, împreună cu doi moli de oxid de calciu și 5 atomi-gram de fier pe mol de sulfat, sînt introduse sub formă de pulbere în reactor, care este căptușit cu un material rezistent la acțiunea corosivă a sulfatului de potasiu și a potasiului la temperatura de lucru care este de 1000—1150°C. De obicei, se folosește un oțel crom-nichel-molibden. Presiunea de lucru folosită este de 0,05—0,8 mm Hg. În aceste condiții, sulfatul de potasiu este redus la sulfură de fier, oxid de fier și potasiu metalic.
Cuptorul este încălzit electric. Vaporii de potasiu sînt conduși pe o conductă, încălzită electric la temperatura de 300—400 °C și apoi, condensați. Randamentul de recuperare al potasiului prin acest procedeu atinge 85%, iar potasiul obținut este foarte pur.

Un procedeu petrochimic, de asemenea interesant, îl constituie fabricarea acidului tereftalic prin amonoxidarea paraxilenului, urmată de hidroliza tereftalonitrilului format. Este binecunoscut faptul că, pe plan mondial, ritmul cel mai intens de dezvoltare dintre toate fibrele sintetice îl prezintă fibrele poliesterice, în care acidul tereftalic sau dimetiltereftalatul constituie materia primă de bază. Eliminarea vehiculării metanolului a generat o largă acțiune de cercetare pe linia oxidării directe a paraxilenului la acidul tereftalic. Procedeele puse la punct, în ultimii cinci ani, au o serie de dezavantaje, în care predomină coroziunea instalației și problema purificării acidului rezultat. Compania nord-americană Lummus a elaborat un nou procedeu care elimină toate aceste dezavantaje.
Problema — cheie, în noul procedeu, o constituie catalizatorul de amonoxidare. Amonoliza paraxilenului este cunoscută de multă vreme, dar nu a fost industrializată niciodată, datorită randamentului redus de formare a tereftalonitrilului.
În noul procedeu, pus la punct de Lummus, paraxilenul și paratolunitrilul recirculat reacționează cu amoniacul, în absența oricărui solvent, și în prezența catalizatorului. În această fază, oxidul metalic folosit drept catalizator este redus la metal care este reoxidat în altă fază. Datorită acestui proces, randamentul în tereftalonitril și tolunitril la amonoliză este de peste 90%. Pierderile sînt sub formă de oxizi de carbon, benzonitril și acid cianhidric. Răcirea și spălarea tereftalonitrilului cu paraxilen și apă permite obținerea unui tereftalonitril cu sub 0,2% tolunitril și lipsit de benzonitril.
Este de menționat faptul că, prin procedeele convenționale de amonoliza paraxilenului, se obțin ca produse secundare paratolualdehida și acid paratolualdehidic, care trebuie eliminați, întrucît conținutul în aldehide al acidului tereftalic pentru fibre trebuie să conțină sub 50 p.p.m. aldehide, purificarea acestuia fiind costisitoare, situație evitată total în procedeul LUMMUS.
Trecerea tereftalonitrilului în acid tereftalic decurge în trei faze. În prima fază, tereftalonitrilul este hidrolizat și, simultan tratat în contracurent cu vapori de tereftalat monoamonic. Viteza de reacție crește cu *p*H-ul mediului de reacție. Tereftalatul monoamonic cristalizat este separat din masa de reacție prin centrifugare. Apoi, este uscat și descompus într-un cuptor rotativ cu încălzire indirectă, în curent de vapori de apă. După trecerea prin cicloane pentru reținerea acidului tereftalic brut, gazele bogate în amoniac sînt răcite pentru recuperarea soluției de amoniac. Acidul tereftalic brut este amestecat cu apă și introdus într-o instalație de hidroliză secundară și apoi terțiară. Acidul tereftalic rezultat de la faza de hidroliză terțiară este spălat cu apă deionizată și uscat. Apele de spălare conțin mici cantități de acizi aromatici și de nitrili. Ei sînt separați prin concentrare și filtrare, și apoi amestecați cu păcură și arși în focarele cazanelor cu aburi.
Firma Lummus afirmă că procedeul descris necesită, pentru industrializare, investiții mai mici decît procedeele convenționale pentru obținerea dimetiltereftalatului. Conform estimărilor, costurile anuale de materii prime, materiale, utilități, manoperă și întreținere, pentru o instalație cu o capacitate de producție de 150 000 t/an acid tereftalic de calitate corespunzătoare fabricării fibrelor sintetice, sînt de 17 mil. dolari. Pe tona de acid tereftalic se consumă 0,705 t paraxilen și de 6,50 dolari catalizatori și alte chimicale. Consumul de abur este de 8,7 t/t de acid tereftalic, cel de apă de răcire, de 200 m^3/t, iar cel de apă deionizată, 4 m^3/t. Consumul de energie electrică este de 120 kw/oră, iar manopera se limitează la cinci oameni pe schimb . Extinderea acestui procedeu, care permite o reducere a prețului de cost a acidului tereftalic, va duce, în perspectivă, la reducerea prețului fibrelor poliesterice.
În Japonia, s-a pus la punct un nou procedeu pentru obținerea tetrahidrofuranului, pornind de la anhidrida maleică. Procedeul constă din hidrogenarea anhidridei maleice la anhidridă succinică, în prezența unui catalizator pe bază de cuprucrom-zinc. Apoi, anhidrida succinică este hidrogenată, în continuare, la butirolactamă. Aceasta este transformată în butandiol, care este deshidratat la tetrahidrofuran, folosind un catalizator pe bază de alumină și silice. Prima hidrogenare, cea a anhidridei maleice la anhidrida succinică, este exotermă și se face într-un prim reactor. Celelalte trei reacții au loc într-un al doilea reactor. Tetrahidrofuranul formează un azeotrop cu apa, fapt care impune separarea lui, cu o puritate de peste 99,5%, prin distilare sub presiune. Se estimează că o instalație de 5000 t/an tetrahidrofuran costă 1 780 000

dolari. Consumul specific de anhidridă maleică pe tona de tetrahidrofuran este de 1,512 t, cel de hidrogen, de 2000 Nm^3, iar costul catalizatorilor este de 11,10 dolari/t. Consumul de utilităţi pe tona de tetrahidrofuran este următorul: apă de răcire 600 m^3, aburi 4 t, energie electrică 1000 kWh şi combustibil lichid 180 l.

Problema poluării atmosferei în industria metalelor neferoase a căpătat un aspect deosebit de acut, ca urmare a emisiunii continue de bioxid de sulf rezultat la prăjirea sulfurilor. Ca urmare, foarte multe firme de specialitate şi-au axat, în ultimii ani, cercetările pe procedee hidrometalurgice care, în afara faptului că evită poluarea atmosferei, necesită şi investiţii mai mici decît procedeele pirometalurgice convenţionale. În plus, instalaţiile hidrometalurgice sînt la fel de avantajoase şi la capacităţi mici de producţie şi pot fi montate la gura minei, pentru a se transporta de la locul de extracţie, metal în loc de minereu, situaţie în care multe mine neeconomice în vechile condiţii pot deveni economice. În acest sens, se menţionează procedeele recent comunicate de extracţia cuprului, a nichelului şi a altor metale neferoase pus la punct de Anaconda într-o instalaţie-pilot.

O altă companie nord-americană, Duval Copper Division, a pus în funcţiune, în acest an, în Arizona, o instalaţie cu o capacitate de extracţie de 32 000 t/an cupru, prin propriul procedeu hidrometalurgic, pe baza unui pilot, în care acesta a fost experimentat timp de doi ani. Pentru solubilizarea cuprului, se foloseşte o clorură metalică. Şi alte firme dispun de procedee hidrometalurgice proprii. Procedeul Anaconda se bazează pe faptul că amoniacul, sulfatul de amoniu şi oxigenul sînt folosite la oxidarea sulfurii de cupru. Soluţia, conţinînd ioni de cupru, este amestecată cu un schimbător de ioni lichid, care extrage cuprul şi din care cuprul este recuperat pe cale electrolitică. Schimbătorul de ioni lichid, fabricat de firma General Mills, sub denumirea LIX, este un produs despre care se speră ca în viitorul apropiat să cunoască o largă utilizare în extracţia metalelor neferoase din soluţii. Caracteristic procedeului Anaconda este faptul că solubilizarea sulfurii de cupru decurge la presiunea atmosferică. Din amoniacul folosit, 95% este recuperat, în timp ce sulfatul de amoniu rezultat ca subprodus este tratat cu var cu formare de gips. La o tonă de cupru produs rezultă 1,5 t gips. Randamentul de extracţie al cuprului de 98% concurează cu cele mai moderne procedee pirometalurgice. Costul unei instalaţii hidrometalurgice este de numai 60% din cea a unei instalaţii pirometalurgice, iar cheltuielile de exploatare ale instalaţiei hidrometalurgice sînt mai reduse decît a celei pirometalurgice.

Problema consumului de îngrăşăminte chimice pe plan mondial a constituit obiectul unui amplu studiu F.A.O. Conform datelor publicate, în anul 1971, consumul mondial de îngrăşăminte a atins 68 100 000 t, din care îngrăşăminte cu azot, 31 500 000 t, îngrăşăminte fosfatice, 19 800 000 t şi 16 800 000 t, îngrăşăminte potasice.

Consumul de îngrăşăminte la hectar, exprimat în elemente fertilizante, şi consumul de elemente fertilizante în kg/locuitor, pe plan mondial şi în principalele regiuni ale globului este redat în tabela 1 la nivelul anului 1970.

Tabela 1

	N kg/ha	P_2O_5 kg/ha	K_2O kg/ha	Total kg/ha	Total kg/locuitor
Lumea întreagă	19,6	13,6	11,8	45,0	21,2
Europa	61,3	49,3	47,7	158,3	51,2
din care:					
— Olanda	431,8	120,7	138,1	690,0	47,8
— Italia	36,7	32,4	13,0	82,1	23,2
— U.R.S.S.	16,3	8,2	9,9	34,4	33,4
America de Nord	30,6	18,8	16,4	65,9	53,0
America de Sud	4,7	5,4	3,6	13,7	6,6
Asia	11,0	5,0	3,7	19,7	5,4
din care:					
— Japonia	160,1	123,0	123,1	406,3	22,2
— India	6,1	1,4	0,9	8,5	2,6
Africa	3,4	2,6	1,2	7,2	4,2
Oceania	4,0	24,9	4,1	33,0	82,1

Consumul de îngrăşăminte în Franţa, în Europa şi pe plan mondial în anul 1970 exprimat în kg/ha elemente nutritive aplicate pe terenuri arabile, precum şi aplicate pe terenuri arabile şi păşuni este redat în tabela 2.

Consumul de îngrăşăminte exprimat în elemente fertilizante în kg/hectar de teren arabil, densitatea populaţiei şi randamentul de cereale, în chintale la hectar, în principalele ţări, sînt indicate în tabela 3.

În cadrul unor recente congrese şi conferinţe internaţionale

Tabela 2

	N		P_2O_5		K_2O		Total	
	Teren arabil	+ păşuni	teren arabil	+ păşuni	terean arabil	+ păşuni	teren arabil	+ păşuni
Franţa	64,3	37,6	87,2	50,7	66,3	38,5	217,8	126,8
Europa	61,3	37,6	49,3	30,3	47,7	29,2	158,3	97,2
Lumea întreagă	19,6	5,8	13,6	4,0	11,8	3,5	45,0	13,4

Tabela 3

Ţara	$N + P_2O_5 + K_2O$ kg/ha teren arabil	Densitatea populaţiei	Randamente q/ha			
			grîu	orz	porumb	cartofi
Olanda	690	15	44,6	33,4	41,1	357
Belgia	590	12	38,9	31,0	46,7	295
Japonia	406,3	20	20,7	25,3	32,2	213
R. F. Germania	374,5	8	37,9	32,2	50,9	272
Anglia	216,4	8	41,3	33,4	—	242
Austria	233,1	5	29,4	31,5	49,3	246
Franţa	217,8	3	34,4	27,3	50,1	213
Egipt	111,1	12	27,7	23,7	37,3	163
Israel	124,0	9	12,1	11,5	36,8	230
Italia	82,1	4	23,3	17,5	43,5	120
S.U.A.	82,6	1	20,9	22,9	15,0	256
U.R.S.S.	34,4	1	14,4	13,0	26,3	121
Canada	17,4	—	17,9	22,3	52,9	190
India	8,5	3	12,1	9,8	10,8	80

numeroşi experţi au prezentat prognoze privind evoluţia de perspectivă a consumului de îngrăşăminte, pentru a satisface necesarul de alimente al omenirii. Dintre numeroasele estimări, apar mai raţionale următoarele succese zilnice:

Anul	Populaţia globului	Necesar zilnic calorii kcal × 10^{12}	proteine, tone
1975	3 911 000 000	9 330	226 271
1980	4 264 000 000	10 184	247 804
1985	4 647 000 000	11 118	272 000

În Europa, se apreciază că zilnic consumul de cereale pe cap de locuitor este de 140 g, situaţie în care un kilogram de azot este suficient pentru piinea unui locuitor pe o perioadă de 100 de zile, în situaţia în care solul îndeplineşte şi toate celelalte condiţii necesare (existenţa celorlalte elemente nutritive, irigaţii etc.). Experţii italieni au constatat că, pentru obţinerea unui chintal de boabe de porumb în valea Padului, sînt necesare 2,4 kg N, 1 kg P_2O_5, 2,1 kg K_2O şi 0,2 kg CaO şi MgO.

Din studiile făcute, rezultă că, în ultimul secol şi jumătate, ţările industrializate şi-au sporit producţia de cereale de 3—4 ori şi că în prezent, deşi ele deţin o treime din populaţia globului, consumă peste 80% din producţia mondială de îngrăşăminte. Îmbunătăţirea randamentului în cereale la hectar se face, în prezent, pe două căi, şi anume: prin sporirea consumului de îngrăşăminte şi prin folosirea unor noi varietăţi de cereale care permit randamente sporite.

Industria chimică cehoslovacă se află, în actualul plan cincinal, în plină dezvoltare, volumul producţiei urmînd a creşte în anul 1975 cu 60% faţă de anul 1971. În anul 1975, industria de prelucrarea ţiţeiului va prelucra 17 mil. t ţiţei, producţia de fibre artificiale se va dubla, producţia de anvelope va spori cu 70%, iar cea de materiale plastice va dispune de o capacitate de producţie de 450 000 t/an. Dat fiind faptul că Cehoslovacia nu dispune de toate materiile prime de bază necesare acestei dezvoltări, este prevăzută o largă cooperare între această ţară şi celelalte ţări membre CAER şi o specializare în anumite subramuri ale industriei chimice. Astfel, în domeniul petrochimiei s-a încheiat un acord între Cehoslovacia şi R. D. Germană care prevede dezvoltări corelate în această subramură, pînă în anul 1985. În cadrul acestui acord, se prevede construirea unei mari unităţi de piroliză în R. D. Germană, la Böhlen, unitate care va furniza etilenă şi propilenă prin conducta combinatului petrochimic de la Most-Cehoslovacia. Acesta din urmă va livra R. D. Germane, polietilenă, clorură de polivinil şi alţi derivaţi ai etilenei şi propilenei, capacităţile de producţie a celor două combinate fiind astfel armonizate, încît să acopere necesarul de poliolefine şi polimeri vinilici ai ambelor ţări. Într-o a doua etapă a programului, se va construi în Cehoslovacia o mare unitate de piroliză, care va furniza etilenă R. D. Germane, în cantităţi echivalente celor livrate anterior Cehoslovaciei.

Prima etapă a cooperării care a început în actualul cincinal va permite fabricarea, în Cehoslovacia, a 260 000 t poliolefine cu olefine aduse din R. D. Germană. La Zaluzi, în Cehoslovacia, se vor produce 80 000 t/an polipropilenă şi tot atîtea tone de polietilenă de joasă presiune, iar la Neratovice se vor produce 100 000 t de clorură de polivinil.

Pe linia cauciucului sintetic, în cadrul cooperării dintre ţările membre CAER, se prevede construirea unei mari instalaţii de cauciuc poliizoprenic, la care participă şi Cehoslovacia. În Cehoslovacia, s-a construit, în schimb, o instalaţie de mare capacitate pentru fabricarea benzenului prin dezalchilarea toluenului, precum şi o instalaţie de bioxid de titan. În cadrul Interchim, Cehoslovacia îşi va dezvolta capacităţile de producţie pentru producţia de auxiliari pentru industria textilă şi a pielăriei, pentru prelucrarea cauciucului şi a materialelor plastice, precum şi pentru chimizarea agriculturii.

Activitatea de cercetare în domeniul industriei chimice se desfăşoară în Cehoslovacia, în numeroase întreprinderi, precum şi în următoarele institute specializate:

— Institutul de chimie macromoleculară a Academiei de ştiinţe cehoslovace.

— Institutul de fundamentare teoretică a tehnologiei chimice a Academiei de ştiinţe cehoslovace.

— Institutul de cercetări tehnologice pentru cauciuc şi materiale plastice de la Gottwaldow.

— Institutul de cercetări pentru fibre chimice de la Svit.

— Institutul de cercetări pentru tehnologia agrochimică de la Bratislava.

— Institutul de cercetări chimice anorganice de la Ustinad Labern.

— Institutul de cercetări pentru lacuri şi vopsele.

Industria petrochimică cehoslovacă a găsit condiţii deosebit de favorabile de dezvoltare în ultimii ani, ca urmare a aprovizionării cu ţiţei din Uniunea Sovietică. Ca urmare, s-a dezvoltat la Bratislava platforma de prelucrarea ţiţeiului unde, în afară de produse de distilare, se produce fenol, acetonă, polietilenă de înaltă presiune, etilbenzen, oxid de etilenă, glicoli dimetiltereftalaţi, paraxilen etc.

Dezvoltarea producţiei de solvenţi şi de materii prime petrochimice a permis şi dezvoltarea altor sectoare ale industriei chimice. Printre acestea, este de menţionat sectorul de lacuri şi vopsele, a cărui producţie a crescut de peste cinci ori, în comparaţie cu perioada dinaintea celui de al doilea război mondial şi care va atinge în anul 1975 un nivel de producţie de 200 000 t. Industria de lacuri şi vopsele a fost concentrată, în ultimii ani, în două mari întreprinderi moderne, una la Praga şi una la Smolenice, care asigură o mare diversitate de sortimente. Este de semnalat faptul că, în Cehoslovacia, consumul de lacuri şi vopsele pe cap de locuitor atinge 11 kg, consum ce situează această ţară printre primele locuri în rîndul ţărilor cu o industrie dezvoltată. În ultimii ani, s-a dezvoltat rapid producţia de răşini alchidice, epoxidice, acrilice, siliconice etc. În domeniul pigmenţilor, industria cehoslovacă se află printre cele mai vechi producătoare din Europa, în privinţa bioxidului de titan şi al litoponului.

În ultimul timp, s-a dezvoltat rapid producţia de lacuri şi vopsele sub formă de aerosoli, folosite la întreţinerea automobilelor, ca protecţii anticorosive etc.

Industria de coloranţi organici de sinteză s-a dezvoltat, de asemenea, în ultimul deceniu, deşi au o veche tradiţie în Cehoslovacia. Astfel, producţia a crescut de la 5 584 t în anul 1961 la 8 362 t în anul 1965, pentru a atinge 11 000 t în anul 1970. În prezent, această ramură produce coloranţi direcţi, coloranţi de sulf, coloranţi de cuvă, coloranţi acizi cu complecşi organometalici, coloranţi mordanţi, coloranţi reactivi, coloranţi dispersaţi, coloranţi pentru industria pielii, pigmenţi organici, coloranţi alimentari etc. Exportul de coloranţi cehoslovaci a crescut de la 38% din producţie în anul 1960, la 47% în anul 1965, pentru a atinge 60% în anul 1971.

Comerţul exterior de produse chimice cehoslovace s-a dezvoltat pe măsura creşterii volumului producţiei şi a diversificării acesteia. Un rol important în acest comerţ îl constituie exportul de produse chimice cehoslovace în ţările în curs de dezvoltare, volumul acestuia atingînd, în prezent, 10% din volumul total al exportului cehoslovac de produse chimice. Printre ţările importatoare de produse chimice cehoslovace figurează Brazilia, Libanul, Egiptul, Turcia, India, Pakistanul, precum şi numeroase alte ţări din Asia. Coloranţii organici sînt exportaţi în Egipt, Turcia, Pakistan, Argentina şi Iran. Plastifianţii sînt exportaţi în Turcia Egipt, Iran şi Irak, acidul citric este exportat în numeroase ţări din America Latină, pigmenţii anorganici, în Egipt, Turcia, Brazilia, Maroc, Iran, Liban şi India.

Bioxidul de titan şi litoponul reprezintă, ca pondere valorică, 30% din volumul total al exportului de produse chimice destinat ţărilor capitaliste.

Industria de medicamente cehoslovacă exportă o mare parte a producţiei atît sub formă de produse condiţionate, cît şi sub formă de substanţe medicamentoase, ce se condiţionează sub licenţă cehoslovacă, în cadrul unor acorduri de coooperare în Irak, Siria şi Liban.

În industria sodei electrolitice concurenţa dintre celulele cu diafragmă şi cele cu catod de mercur datează de peste trei decenii, perfecţionările aduse în ultimii ani celulelor cu catod de mercur favorizînd dezvoltarea pe scară tot mai largă a acestora, în dauna primelor. În principal, extinderea mai lentă a celulelor cu diafragmă a fost determinată de faptul că soda caustică, produsă cu ajutorul aces-

tora, conține mici cantități de impurități, ca: fier, nichel, plumb, clorură de sodiu și clorat de sodiu care împiedică folosirea acesteia în toate domeniile în care este utilizată soda electrolitică. Această situație a generat ample cercetări din partea producătorilor de sodă cu celule cu diafragmă, pentru punerea la punct a unor procedee de purificare eficiente, care să facă produsul rezultat comparabil cu cel obținut din celulele cu catod de mercur.

Un procedeu de purificare pus la punct în deceniul al cincilea și larg răspîndit în S.U.A., pentru eliminarea clorurii și a cloratului de sodiu prin extracția acestora cu amoniac lichid, este procedeul DM care este aplicat în instalații de 60—500 t/zi sodă electrolitică și care poate fi aplicat într-o singură linie tehnologică și la instalații de 1000 t/zi. În prezent, acțiunea de purificare a sodei obținută în celule cu diafragmă constă din completarea procedeului DM cu noi metode pentru eliminarea ionilor metalici, ansamblul acestor metode fiind denumit procedeul Amalec.

Procedeul Amalec cuprinde următoarele faze:

— Extracția clorurilor și a cloraților din soluția de sodă de 50% preîncălzită cu amoniac lichid în contracurent, la presiunea de 28 at și la temperatura de 65°C. Extrasul rezultat este trimis la o coloană unde se separă amoniacul, apa, hidroxidul de sodiu antrenat și clorurile și cloratii extrași. Amoniacul separat este reintrodus în circuit. Pentru a realiza economii energetice, coloana de distilare este operată la circa 11,2 at, astfel ca condensarea amoniacului să aibă loc fără răcire suplimentară. Datorită solubilității amoniacului în soluția de sodă caustică, este necesară eliminarea amoniacului dizolvat în soluția de sodă în timpul extracției. Această eliminare se face în două etape, și anume: în prima, are loc o depresurizare a soluției în care se separă cea mai mare parte a amoniacului dizolvat, iar în a doua, soluția de sodă caustică este introdusă într-un evaporator sub vid, din care se elimină integral amoniacul și o parte din apă.

— Purificarea electrolitică a soluției de sodă caustică, după ce s-au extras clorurile și cloratii. Această purificare constă din introducerea soluției de hidroxid de sodiu în celule cu catozi multitubulari poroși, confecționați din grafit și anozi de nichel. Densitatea de curent este astfel reglată, încît să degaje ușor oxigen și hidrogen la electrozi. Soluția de sodă caustică este pompată continuu prin catozii poroși la anozii de nichel și de acolo, este trimisă la un rezervor de degazare. Ionii metalici existenți ca impurități în soluție se depun pe catod, înfundînd porii în timpul funcționării și mărind rezistența de trecere a electrolitului. Cînd se ajunge la o anumită limită, celulele se opresc, se spală cu apă și apoi se circulă o soluție de 15% acid clorhidric și se supune unei electrolize de scurtă durată, inversînd electrozii. În acest mod, toate impuritățile depuse pe catozi trec în soluție sub formă de cloruri. Apoi se golesc celulele, se spală cu apă și se redau procesului de purificare a sodei. Această regenerare a celulelor, care nu durează mai mult de opt ore, se face, în medie, o dată la 160 de ore de funcționare. Pentru a nu opri producția de sodă și nici funcționarea instalației DM, celulele de electroliză pentru eliminarea metalelor sînt ușor supradimensionate, iar în timpul regenerării lor, soda purificată rezultată de la instalația DM este ținută într-un rezervor tampon.

În tabela 1, se indică compoziția soluției de sodă rezultată de la electroliză (1), compoziția soluției de sodă rezultată după purificare prin procedeul DM și eliminarea metalelor prin procedeele convenționale (2) care constă din filtrarea ei, după ce este amestecată cu adsorbanți solizi și compoziția soluției, după purificare, cu ajutorul procedeului Amalec (3) descris.

Procedeul Amalec descris este industrializat în S.U.A., în două instalații, de aproape trei ani, în condiții eficiente din punct de vedere economic, după afirmațiile autorilor lui. Chiar dacă avantajele economice nu sînt atît de mari, pentru a fi subliniate cantitativ, procedeul descris prezintă totuși perspective interesante în condițiile actuale, întrucît exigențele mereu în creștere în protecția mediului înconjurător ridică problema limitării folosirii mercurului drept catod, așa încît chiar dacă prețul de cost al sodei obținută în celule cu diafragmă și purificată prin procedeul descris nu este sub cel al sodei rezultate din celulele cu mercur, evitarea folosirii mercurului și a răspîndirii lui, chiar în cantități extrem de mici, prin procedeul cu catod de mercur, constituie o problemă ce nu poate fi minimalizată și pentru care, pînă în prezent, nu se cunosc soluții pe deplin satisfăcătoare.

Tabela 1

Compoziție	1	2	3
NaOH %	50,5	50,5	50,5
H_2O %	48,3	49,5	49,5
NaCl % față de NaOH 100%	2,0	0,05	0,05
$NaClO_3$ % față de NaOH 100%	0,3	0,0004	0,0004
Fe p.p.m. față de NaOH 100%	7	5	2
Ni p.p.m. față de NaOH 100%	2	0,2	0,2
Pb p.p.m. față de NaOH 100%	4	2	0,4
Cu p.p.m. față de NaOH 100%	0,2	0,1	0,1
Ca ca CaO p.p.m. față de NaOH 100%	25	64	25
Mg ca MgO p.p.m. față de NaOH 100%	11	34	11

Mirosurile constituie în prezent unul dintre agenții poluanți cei mai agresivi, iar faptul că, pentru limitarea acestor agenți s-au elaborat cele mai puține legi, nu se datorește lipsei de importanță pe care acestea o au, ci dificultăților de detectare și măsurare obiectivă a mirosurilor urîte în mediul înconjurător. În S.U.A., Agenția pentru protecția mediului înconjurător (EPA) depune eforturi susținute pentru punerea la punct a unor instrumente de detectare și a unor metode analitice pentru dozarea mirosurilor urîte. ASTM se preocupă de introducerea în standarde a metodelor de luare a probelor și de evaluare a mirosurilor. O serie de companii ca Union Carbide, Hemeon Assoc. și altele sînt, de asemenea, preocupate de aceste probleme, punînd la punct aparate și metode analitice de dozare a mirosurilor urîte. Din nenorocire, cu toate perfecționările științifice și tehnice, un organ mai sensibil la mirosuri decît nasul nu s-a găsit încă. Cele mai perfecționate spectrometre, care depistează substanțe în concentrații de 10 părți la miliard, nu pot detecta mirosul urît al aminelor în concentrații sensibile pentru om. Din aceste motive, majoritatea metodelor sînt comparative, iar utilajele folosite au numai rolul de a asigura luarea probelor în condiții uniforme.

Printre noile aparate, fabricate pe scară industrială în ultimul timp, este de menționat scintometrul, care măsoară pragul mirosului, folosind nasul operatorului ca indicator. Aerul este filtrat printr-o pereche de filtre cu cărbune activ, pentru a deveni complet lipsit de miros. În acest curent de aer lipsit de miros, se introduce, în amestec, aerul mirositor care este trecut printr-o serie de orificii succesive. Operatorul determină care este orificiul, la care aerul mirositor, în amestec cu aerul curat, imprimă acestuia mirosul, respectiv semnalează pragul de miros în funcție de dimensiunile orificiului prin care pătrunde aerul mirositor.

Pe baza acestora, se citește în tabele pragul mirosului. Această metodă însușită de Ministerul sănătății al Statelor Unite a devenit foarte larg răspîndită în ultimul timp. Cu toate acestea, scintometru are două dificultăți, pentru a fi extinsă utilizarea lui în continuare, și anume:

— apariția fenomenului de oboseală a operatorului;

— faptul că permite o diluție maximă de 128:1, știut fiind faptul că, în unele cazuri, mirosurile pot fi sesizate și la diluții de peste 100 000:1.

Un aparat mai sensibil este odormetru, care permite realizarea unor diluții între 70 și 70 000 : 1.

Compania Union Carbide a realizat pentru produsele chimice rău mirositoare un odormetru perfecționat ce permite determinarea pragului mirosului la diluții de 100 000 000 : 1, cu care a determinat o serie de valori caracteristice pentru 34 de mirosuri ce apar în industria petrochimică.

După un mare număr de experimentări, această companie a determinat indicele de miros, care reprezintă raportul dintre presiunea de vapori a substanței mirositoare exprimată în

Tabela 2

Compusul	Prag absolut p.p.m.	Prag recunoscut 50% p.p.m.	Prag recunoscut 100% p.p.m.	Indicele de miros
Anhidridă acetică	<0,14	0,36	0,36	14 611
Acetofenonă	0,30	0,60	0,60	2 183
Acetonă	20	32,55	140	1 742
Acetat de amil	0,057	0,15	0,21	25 047
Alcool amilic	0,12	1,0	1,0	13 150
n-Butilamina	0,08	0,24	0,24	4491 666
Acetat de butil	0,11	0,20	0,20	6 550
Butil celosolve	0,10	0,35	0,48	2 729
Clorură de *n*-butil	8,82	13,3	16,7	6 377
Butilenoxid	0,07	0,71	0,71	260 563
Celosolve acetat	0,056	0,138	0,250	10 520
Celosolve	0,30	0,56	1,33	3 909
Ciclohexamină	0,12	0,12	0,24	10 959
Dietiletanolamină	0,011	0,04	0,04	33 000
Dietilamină	0,14	0,498	0,498	512 000
Di-*n*-butilamină	0,08	0,27	0,48	5 479
Diizobutilcetonă	<0,11	0,31	0,31	4 258
1-4-Dioxan	0,8	1,8	5,7	6 228
Acetat de etil	6,3	13,2	13,2	7 575
Acrilat de etil	0,00024	0,00036	0,00036	113 000 000
2-Etilhexanol	0,075	0,138	0,138	1 000
Izobutanol	0,68	1,80	2,05	5 131
Izbutiraldehidă	0,047	0,141	0,336	766 949
Acid izopentanoic	0,005	0,015	0,026	9 615
2-Metilbutanol	0,04	0,23	0,23	17 130
Metilacetat	0,34	0,64	0,64	4 109
Metilmetacrilat	0,05	0,34	0,34	119 705
Morfolină	0,01	0,07	0,14	65 857
Stiren	0,148	0,148	0,148	44 391
Toluen	0,17	1,74	1,74	16 609
Acetat de vinil	0,12	0,40	0,40	302 500

p.p.m. la care apare mirosul, şi concentraţia substanţei, de asemenea în p.p.m., la care apare mirosul, pe care 100% din numărul operatorilor îl recunosc. Acest indice de miros, verificat şi de alte laboratoare, se consideră a fi total reproductibil. În tabela 2 se indică progresele de miros pentru principalele produse petrochimice.

Deşi metoda descrisă prezintă un înalt grad de obiectivitate confirmat, pe de o parte, de numărul mare de teste cu rezultate reproductibile, iar, pe de altă parte, de faptul că concentraţiile care au sesizat pragul de miros, 50% din observaţie este foarte apropiat de cea la care au observat pragul de miros 100% din numărul observatorilor, metoda menţionată nu este totuşi o metodă analitică. Pe această linie, deocamdată, se fac studii. Una din metodele preconizate constă din adsorbţia substanţelor rău mirositoare pe cromatograful cu gaze Chromosorb 102. Pentru moment, şi această metodă este tot comparativă.

* * *

Uniunea Sovietică a planificat construirea unei fabrici gigant, pentru producerea îngrăşămintelor complexe NPK, cu o capacitate anuală de 1 mil. t. fizice. Nu au fost publicate date în legătură cu valoarea investiţiilor şi amplasamentul. Se ştie numai că firma Lurgi este contractorul principal şi că se va aplica tehnologia Fisons.

★

În perioada 1971—1975, se vor investi, pentru industria chimică, în Republica Socialistă Federativă Sovietică Rusă, 14 000 mil. ruble. Aceasta reprezintă dublul investiţiilor din cincinalul trecut. Astfel, se vor construi 14 uzine noi şi vor fi modernizate circa 92 existente, incluzînd combinatele petrochimice ce folosesc gaz şi ţiţei din Siberia de vest. Producţia şi creşterile planificate pot fi urmărite în tabela ce urmează:

Produsul	1970	1972	1975
		mii t	
Îngrăşăminte minerale	27,1	31,0	42,7
Fibre chimice	0,432	0,47	0,605
Sodă caustică	1,4	1,583	1,897
Sodă calcinată	2,613	2,985	3,865
Anvelope (mil. buc.)	27,8	32.00	39,700
Lacuri şi vopsele (mil. ruble)	0,619	0,755	1 160

În sectorul petrochimic, noul complex de la Tomsk va include instalaţii pentru producerea etilenei, propilenei, stirenului şi polistirenului, acrilonitrilului şi răşinilor poliesterice. De asemenea, o parte a complexului va produce cauciuc sintetic.

Capitalul investit în industria de îngrăşăminte şi materii prime necesare acestora va totaliza 6 700 mil ruble, cu 70% mai mult decît în cincinalul precedent. O mare parte din instalaţii va produce îngrăşăminte complexe foarte concentrate, reprezentînd o creştere de 170% pentru aceste produse.

La sfîrşitul anului 1975, îngrăşămintele se vor fabrica în toate regiunile mari economice ale RSFSR, în principal, în cadrul combinatelor de potasiu din Ural (Berezniki şi Solikamask), Novomoskovsk şi Combinatul de îngrăşăminte cu fosfor de la Kinghisepp.

Îngrăşămintele vor fi produse în 24 de combinate aparţinînd industriei chimice, trei industriei petrochimice şi 13 industriei metalurgiei feroase şi neferoase.

★

În R. F. Germania, firma Hoechst a dat pe piaţă un nou îngrăşămînt lichid, cu numele de „Complesal

fluid. Acesta se găseşte în două tipuri, şi anume, cu N şi PK, conţinînd, pe lîngă 0,2% MgO, microelemente, ca: bor, fier, cupru, mangan, molibden şi zinc.
Produsul este recomandat a se folosi pentru culturile de seră, vita de vie, legumele tinere şi florile.

★

Guvernul indian a fixat capacitatea de producţie a celor 9 uzine de sodă caustică, ce urmează a se construi, la 33 0000 t/an pe instalaţie. Acestea vor fi amplasate în Bengalul de vest, Maharashtra, Gujarat, Uttar Pradesh, Tamil Nadu şi Kerala. Pe lîngă aceste 297 000 t/an se produc, de către diferite firme, încă 270 000 t/an.
Capacitatea actuală totală de 428 000 t/an realizată în 29 de întreprinderi, va creşte în anul 1973 la 496 800 t/an. Dacă se vor realiza în întregime toate proiectele prevăzute, în final se va ajunge la circa 1 mil. t NaOH/an.
Din totalul de 388 000 t/an, produse în anul 1972, 292 000 t s-au fabricat după metoda cu catod de mercur, 59 000 t/an, prin metoda cu diafragmă, iar restul, prin caustificare.

★

Institutul de stat pentru cercetări industriale din Libia a cumpărat know-how-ul pentru exploatarea şi fabricarea sărurilor de potasiu de la Marada.
Zăcămîntul a fost exploatat o perioadă de timp, fiind închis apoi în timpul celui de al II-lea război mondial.
Componenţii principali ai acestui zăcămînt sînt: sulfatul de potasiu, sulfatul de magneziu, clorura de magneziu, clorura de potasiu şi clorura de sodiu.
Sînt în discuţie două posibilităţi de valorificare a acestor săruri, şi anume: fie transportul unei soluţii concentrate prin conducte, pe o distanţă de 190 km, pînă la portul Marsa el Brega, unde să fie prelucrată, fie prelucrarea la mină şi transportarea sărurilor de potasiu la Marsa el Brega. Pe o distanţă de 110 km, se poate folosi şoseaua asfaltată.

★

Întreprinderea Naţională de Maşin-Import-Export din China a semnat, în luna iulie 1973, un contract de colaborare cu firma Uhde, privind cumpărarea licenţei, ingineriei şi echipamentului pentru o fabrică de acetaldehidă de 30 000 t/an.
Ca materie primă se va utiliza etilenă şi oxigen. Instalaţia va fi amplasată în regiunea Shanghai.

★

Datorită experienţei pe care a cîştigat-o prin proiectarea şi construirea a numeroase instalaţii pentru arderea deşeurilor clorurate, firma Uhde, specializată în acest domeniu, a terminat de curînd realizarea unei fabrici de acest fel în Japonia. Aceasta va distruge hidrocarburile clorurate reziduale la o uzină de epiclorhidrină-cloruri alilice.
Know-how-ul aparţine firmelor Hoechst A.G./Knapsack A.G.

★

Întreprinderea de stat marocană Office Cherifien des Phosphates (OCP) a semnat un contract cu un consorţiu format din firmele Uhde, Siemens şi Polimex, privind livrarea la cheie a unui combinat de îngrăşăminte complexe, care va produce 1000 t P_2O_5/zi ca acid fosforic cu 54% P_2O_5.
O treime din acesta va fi prelucrat la fosfat monoamoniacal (MAP), ceea ce echivalează cu o producţie zilnică de 670 t fizice.
Acidul sulfuric necesar obţinerii acidului fosforic se va produce într-o instalaţie cu 2 linii de fabricaţie identice, de 1500 t/zi fiecare. Această fabrică va fi livrată de Polimex Cekop, care asigură şi procedeul.
Acidul fosforic se va fabrica pe două linii tehnologice identice, fiecare avînd o capacitate zilnică de 500 t P_2O_5 şi care va aplica procedeul Nissan.
Fabrica de fosfat monoamoniacal va fi livrată de firma Lurgi, în calitate de subcontractor şi va lucra după procedeul Fissons-Minifos.
Echipamentul electric, inclusiv centrala electrică, sînt asigurate de Siemens A.G.
Investiţiile sînt evaluate la 400 mil. Dirham, echivalente cu 265 mil. D.M.
Intrarea în funcţiune a întregului combinat este planificată a avea loc în octombrie 1975.

★

Societatea coreeană Kukdo Chemical Ind. construieşte, la Seul, în cooperare cu firma Toto Chemical din Japonia, o fabrică ce va produce anual 1600 t răşini epoxi.
Investiţiile se ridică la 2 mil. dolari şi vor fi gata în anul 1974.

★

În India, în cadrul Complexului petrochimic de la Gujarat, a intrat în producţie fabrica de dimetiltereftalat, cu o capacitate de 24 mii t/an. Pentru probele tehnologice, s-au importat din Japonia circa 3 000 t paraxilen. Acum, materia primă este asigurată în întregime de instalaţiile acestui complex, care produce anual: 21 000 t ortoxilen 17 000 t paraxilen şi 4 500 t xilen în amestec. Combinatul s-a realizat în cooperare cu firma Krupp şi a costat 315 mil. Rs, din care 1,5 mil. Rs pentru instalaţiile de tratare a efluenţilor care aplică o tehnologie indiană.

★

Societatea americană Agrico Chemical a semnat un contract cu Ralph Parsons Company, privind construirea unei fabrici de acid sulfuric, în cadrul complexului de la Donaldsonville — S.U.A.
Aceasta asigură proiectarea, ingineria şi construirea fabricii care va aplica procedeul cu dublu contact—dublă absorbţie, ce îi aparţine.
La realizare, s-a ţinut seama de asigurarea normelor privind poluarea, existente în vigoare în statul Louisiana.
Capacitatea de producţie este de 3 600 t/zi şi se va realiza pe două linii tehnologice identice, folosind ca materie primă sulful. Intrarea în producţie va avea loc în anul 1974.
Acidul sulfuric se va utiliza la fabricarea în cadrul aceluiaşi complex a 400 000 t P_2O_5/an, ca acid fosforic concentrat necesar obţinerii îngrăşămintelor complexe.

★

Industria chimică a Republicii Populare Ungare şi-a mărit producţia, în anul 1972, cu 12% faţă de 11% prevăzut. Cantitatea de acid sulfuric a crescut cu 21%, ajungînd la 566 000 t, faţă de 523 000 t planificate.
Producţia de îngrăşăminte, exprimată în substanţă activă, a fost de 550 000 t, faţă de 611 000 t planificate. Consumul de îngrăşăminte a crescut cu 11% faţă de anul 1971, atingînd 190 kg/ha. Producţia de materiale plastice a crescut cu 22%, la 100 000 t.

★

În S.U.A., la Verdigris River — Oklahoma, au început construcţiile unui Combinat de îngrăşăminte, care va costa 46 mil. dolari. Aici, se vor produce anual 426 000 t amoniac şi 600 000 t soluţie de uree — azotat de amoniu. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1975.

★

O nouă fabrică de formaldehidă urmează a se construi în cadrul complexului de la Hamina — Finlanda. În acest fel, capacitatea de producţie va ajunge la 65 000 t/an.
Instalaţia va lucra după procedeul suedez Perstorp, care conduce la obţinerea formalinei concentrate. Proiectantul este societatea finlandeză Rintekno Oy.
Intrarea în producţie este prevăzută pentru sfîrşitul anului 1974. Produsul finit se va utiliza la fabricarea răşinilor ureo şi fenolformaldehidice, necesare în industria lemnului.

★

În Japonia, lîngă Matsuyama, societatea Teijin investeşte 6 bilioane yeni pentru construirea unei fabrici, care va produce anual 100 000 t *p*-xilen şi 30 000 t *o*-xilen. Darea în funcţiune va avea loc în primăvara anului 1974.
Producţia de *p*-xilen va fi în întregime utilizată la fabricarea firelor poliesterice, în timp ce *o*-xilenul este disponibil pentru piaţă.

★

În cursul acestui an, a început, în Finlanda la Jamsankoski, construcţia unei fabrici pentru obţinerea a 10 000 t/an proteine, utilizînd ca materie primă soluţiile reziduale sulfitice din industria celulozei. Procedeul utilizat a fost pus la punct în Finlanda de către un grup de societăţi sub conducerea Ministerului Industriei şi Comerţului.
Lucrările de cercetare au început în anul 1963, iar în anul 1971 s-au produs în pilot primele cantităţi. Conţinutul produsului în proteine ajunge la 60%, fiind foarte indicat a fi utilizat ca hrană suplimentară pentru animale şi păsări.
Investiţiile instalaţiei industriale se ridică la 17 mil. Fm

şi urmează a se termina la sfîrşitul anului 1974. Produsul finit se va utiliza în întregime în ţară, înlocuind importul de soia şi făina de peşte.
Aplicarea acestui procedeu de fabricare a proteinelor rezolvă problema crucială a apelor reziduale sulfitice de la morile de pulpă de celuloză. Acestea, în număr de 18, au o capacitate estimată de 1,5 mil. t/an. O parte din acestea urmau a fi închise în anul 1975, din cauza problemelor privind poluarea.

★

În Anglia, la Huddersfield, societatea I.C.I. a dat în producţie industrială o fabrică de coloranţi azo, care va produce discontinuu 50 de produşi. Se afirmă că aceasta este prima instalaţie chimică din lume, cu mai multe sortimente şi cu mai multe linii de fabricaţie discontinuă, în întregime condusă cu ajutorul unui sistem de computere, format dintr-unul de tip Ferranti Argus 500 şi două Kent K 70.
Noua unitate a costat 7 mil. lire şi reprezintă o parte din programul prevăzut a se realiza în scopul înlocuirii fabricii vechi existente.

★

Societatea iraniană Shahpur Chemical este pe cale să-şi dezvolte capacitatea de producţie din cadrul Combinatului de îngrăşăminte complexe de la Bandar Shahpur. Deja, aici sînt fabrici în funcţiune care produc 1000 t/zi amoniac, 429 000 t/an acid sulfuric, 164 000 t/an uree, 147 000 t/an acid fosforic, 30 000 t/an fosfat diamoniacal şi 71 000 t/an superfosfat triplu.
Au fost planificate pentru perioada 1973—77 noi instalaţii de amoniac şi uree, prima cu o capacitate zilnică de 1 000 t, iar a doua identică cu cea existentă în funcţiune.

★

În S.U.A. la Ohio, societatea Sherwin-Williams construieşte o fabrică de rutil sintetic, cu o capacitate anuală de 50 mii t ce va utiliza ca materie primă nisipurile ilmenitice.
Tehnologia de fabricaţie aparţine lui Peko-Wallsend, o sucursală a firmei Rutile and Zircon Mines.
Darea în funcţiune este planificată pentru anul 1974.
Sînt prevăzute 2 mil. dolari pentru instalaţia care va produce bioxid de titan.

★

Societatea Houston Natural Gas întocmeşte un studiu de oportunitate, pe bază de contract încheiat cu firma Petromin din Arabia Saudită, privind realizarea instalaţiilor-gigant de metanol, cu o capacitate zilnică de 10 000 t. Asemenea fabrici urmează a fi amplasate în regiunea Golfului arab.
Studiul a apărut ca necesar, datorită faptului că, în ultima vreme, s-a afirmat, din ce în ce mai mult, de către o serie de consumatori, că este mai economic a se suplini lipsa de combustibil prin import de metanol, decît prin gaze naturale lichefiate transportate pe o distanţă de 6 000 km.

★

După 18 luni de la începerea construcţiei, la Arklow-Irlanda, a intrat în funcţiune fabrica de acid azotic, cu o capacitate de 300 t/zi acid de 100%, produsul avînd o concentraţie de 55%.
Acesta aplică procedeul de fabricaţie Uhde, ce lucrează la presiune medie atît la faza de ardere a amoniacului, cît şi la cea de absorbţie. Utilizarea în absorber a sitelor conduce la obţinerea unor gaze reziduale nedilute cu 550 p.p.m. NO_x. Prin diluare cu aer, concentraţia acestora ajunge la 120 p.p.m.

★

În cadrul Combinatului minier de la Javorov — U.R.S.S, a început construcţia unei instalaţii pentru extragerea sulfului, care va produce anual 500 000 t.
Se va aplica metoda de topire în subteran.

★

În iulie 1973, a fost semnat un contract între întreprinderea sovietică Metallurgimport din Moscova şi Friederich Uhde GmbH-Dortmund, privind livrarea echipamentului necesar pentru 3 fabrici de acoperire a foliilor de aluminiu. Foliile de aluminiu sînt, mai întîi, tratate chimic şi apoi emailate la cald. Ele se vor utiliza la confecţionarea cutiilor de conserve pentru ambalarea produselor de peşte, carne, fructe, zarzavaturi etc.
Uhde răspunde de întreaga inginerie, precum şi de coordonarea lucrărilor şi de livrările de echipament. Know-how-ul privind emailarea aparţine companiei Dr. Kurt Herberts din Wuppertal, iar cel de acoperire, lui Vereinigte Aluminium Werke Leichmetale GnbH.
Valoarea contractului este de 80 mil. D.M.

★

Pe linia reducerii importului de îngrăşăminte, Societatea turcă Istanbul Gübre Sanayü AS a semnat cu societatea vest-germană Uhde un contract pentru proiectarea, ingineria, construirea şi livrarea de utilaje privind fabricile de amoniac şi uree, ce se vor realiza la Izmir-Turcia.
Cu o capacitate de 1 000 t/zi amoniac şi 1550 t/zi uree, complexul va fi unul din cele mai mari proiecte de inginerie chimică din această ţară.
Darea în funcţiune va avea loc în anul 1975.

★

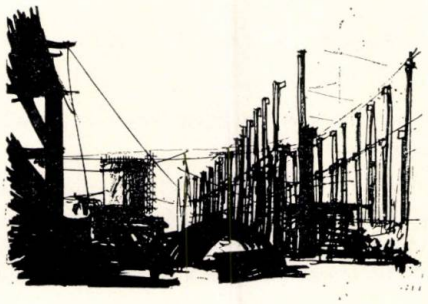
Capacitatea de producţie a fabricii de sodă calcinată din cadrul complexului de la Torrelavega — Spania va creşte de la 380 000 t/an la 700 000 t/an. Valoarea investiţiei necesare acestei dezvoltări se ridică la 700 mil. pesetas. Astfel, acest complex va deveni unul din centrele cele mai mari din lume de fabricare a sodei calcinate.

★

De curînd, a fost semnat un contract de colaborare între Societatea belgiană UCB şi Ucebel Produtos Quimicos din Sao Paulo — Brazilia, privind know-how-ul şi ingineria de bază pentru o instalaţie de anhidridă maleică, cu o capacitate anuală de 6000 t, ce urmează a se construi la Varezea Paulista. Ingineria de detaliu va fi asigurată de Societatea braziliană amintită, sub controlul UCB-ului. Licenţa privind procedeul UCB constă din: tehnica de oxidare, bazată pe un catalizator original şi purificarea continuă prin dehidratare termală, fără folosirea solvenţilor organici.

★

În Mexic, la Cuernavaca, se construieşte o fabrică de bisfenol A, cu o capacitate iniţială de 1500 t/an, urmînd a creşte ulterior la 2 000 t/an.
Societatea Scientific Design a semnat contractul cu firma Esquin pentru procedeul Monsanto de fabricaţie şi inginerie.
Partea mexicană construieşte uzina ce urmează să producă la sfîrşitul anului 1973.



★ ★ ★ Ştiri din întreprinderi ★ ★ ★

Un nou laborator în funcţiune

În cadrul atelierului mecanic uzinal de la Combinatul chimic—Craiova a fost pus în funcţiune un nou laborator de încercări fizico-chimice, unde se vor efectua probele de rezistenţă, întindere etc., ale materialelor care urmează să intre în fabricaţie. Întrucît atelierul mecanic uzinal este şi un producător de piese de schimb şi diferite utilaje solicitate şi de alte combinate chimice din ţară, importanţa noului laborator este cu atît mai mare, cu cît contribuie la îmbunătăţirea continuă a calităţii pieselor ce se confecţionează aici.

Procedeu de obţinere a hidroperoxidului de dietilenbenzen

În cadrul Grupului industrial de petrochimie din Ploieşti se aplică brevetul de invenţie nr. 54838 care se referă la un procedeu de obţinere a hidroperoxidului de dietilenbenzen. Produsul obţinut prin această invenţie este un intermediar organic valoros, utilizabil în stare diluată sau concentrată în reacţiile de oxidare.

Chit anorganic cu proprietăţi superioare

După trei ani de cercetări, specialişti ai Centralei de utilaje, automatizări şi reparaţii pentru industria chimică au realizat un nou tip de chit anorganic, utilizat în protecţia coşurilor de fum ale termocentralelor sau în industria acizilor. La noua uzină de produse anticorosive şi utilaje speciale din Capitală a început producţia pe scară industrială a noului chit. El are o rezistenţă sporită la coroziune şi temperaturi de peste 600°C, precum şi la acţiunea acizilor concentraţi şi umiditate crescută.
Moderna linie de fabricaţie pusă în funcţiune la această uzină va produce în anul viitor 2 000 t.

Originala instalaţie de captare şi valorificare a bioxidului de sulf

Inginerii Nicolae Popovici, Petre Potop şi Liviu Brînduş din unităţile de cercetare ale Ministerului Industriei Chimice au conceput un procedeu şi o instalaţie de captare şi valorificare a bioxidului de sulf printr-un sistem de absorbţie a gazului într-o soluţie amoniacală şi tratarea sa cu acid fosforic. În urma procesului rezultă, în loc de reziduuri, două produse utilizate ca materii prime — bioxidul de sulf concentrat, pentru linia de fabricaţie a acidului sulfuric, precum şi amoniacul şi acidul fosforic — care trec într-o instalaţie de prelucrare în vederea obţinerii îngrăşămintelor artificiale. Procesul a fost conceput pentru a se integra unei fabrici de îngrăşăminte complexe, iar prima instalaţie realizată pe baza acestui principiu a intrat în funcţiune la Combinatul de îngrăşăminte chimice — Tr. Măgurele. În afară de performanţele tehnice pe care le realizează — reducerea cantităţii de bioxid de sulf cu peste 90 la sută — instalaţia necesită cheltuieli de investiţii cu 50 la sută mai reduse faţă de cele existente, iar cheltuielile de exploatare sînt recuperate integral prin valorificarea industrială a bioxidului de sulf.
Invenţia a fost brevetată pînă acum în S.U.A., Franţa, Spania şi Belgia.

● ● ●

CRONICĂ

Al 3-lea Congres internaţional de chimia pesticidelor.

Între 3 şi 9 iulie 1974 va avec loc la Helsinki (Finlanda) un congres şi un simpozion avînd ca temă: Dinamicile dispersiei poluanţilor în mediul înconjurător, cu referinţe speciale la pesticide. **Informaţii :** Dr. J. Larinkari, The Federation of Finnish Chemical Industry, P.O. Box 28 SF 00131, Helsinki 13, Finlanda

Al 2-lea meeting internaţional de chimia borului.

Între 25 şi 29 martie 1974 va avea loc la Leeds (Anglia) o manifestare organizată de IUPAC şi Chemical Society, London, referitoare la chimia borului. Temele prevăzute în program sînt: hidruri de bor; carborani; metalocarborani şi metaloborani, compuşi organo-borici; bor şi boruri metalice; aplicaţii tehnice ale compuşilor borului.

Informaţii : Prof. M.G.H. Wallbrigde, Dept. of Molecular Sciences, University, of Warwick, Corentry, CV4 7 AL, Warwickshire, Anglia.

• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Coloranți cianinici avînd doi cromofori conjugați. XXI. Efecte sterice în spectrele *bis*cianinelor din derivații pirolbenzotiazolului, tiazolobenzotiazinei și tiazolobenzotiazepinei. În lucrări anterioare s-a arătat că pe baza intensității a două benzi de absorbție din spectrul biscoloranților se poate determina unghiul dintre grupările cromofore în spațiu.
Biscianina posedă un spectru suficient de sensibil la modificarea unghiului dintre grupările cromofore. Pe această substanță s-a urmărit modificarea acestui unghi la înlocuirea unuia din cele două cicluri tiazolice cu ciclul piroleninei, 1,4-tiazinei sau 1,5-tiazepinei.
Din derivații a trei heterociclii-pirolo [2,3-g] benzotiazolului, tiazolo [4,5-h]-benzo-1,4-tiazinei și tiazolo [4,5-*i*] benzo-1,5-tiazepinei s-au sintetizat trei biscarbocianine.
Spectrele lor de absorbție sînt comparabile cu cele ale *bis*-coloranților derivați din benzo [1,2-d: 4,3-d'] *bis*tiazolului.
Se arată că înlocuirea în molecula ultimei biscianine a unuia din ciclurile tiazolice cu ciclul piroleninei influențează puțin unghiul de orientare al catenelor cromofore, dar înlocuirea aceluiaș ciclu cu ciclurile tiazinice (avînd șase atomi) și tiazepinice (cu șapte atomi) duc la mărirea unghiului arătat.

Kiprianov, A. I., Fridman, S. G., Mihailenko, F. A., J. Org. Himii, vol. 9, nr. 6, iunie 1973, p. 1 253—1 257.

Hidrogenarea *o*-nitrofenolului pe catalizatori scheletici promotați. Cu toate că obținerea aminelor aromatice reprezintă o problemă importantă hidrogenarea grupării nitro a *o*-nitrofenolilor nu a fost suficient studiată. Folosirea catalizatorilor de nichel scheletic în această reacție este îngreunată de activitatea scăzută și de rapida dezactivare. Promotarea nichelului scheletic cu diferite metale duce la creșterea stabilității și vitezei procesului.
S-a urmărit stabilirea influenței prezenței Sb, W, Pb și Bi în catalizatorul de Ni asupra reacției de hidrogenare a *o*-nitrofenolului.
Cantitatea de promotor s-a variat între 0,5—5% stabilindu-se că activitate maximă au prezentat-o aliajele conținînd următoarele cantități: W — 5%, Pb — 5%, Sb — 0,5%, Bi — 5%. Modificarea condițiilor de reacție (cantitatea și natura promotorului, dizolvant) au ca urmare o modificare neînsemnată a energiei de activare — 5—6 kcal/mol.

Popov, N. I., Sokolskii, D. V., Biianov, F. B., Șveț I.S. J. Prikl. Himii, vol., **46**, nr. 6, iunie 1973, p. 1 309—1 314.

Studierea transformării olefinelor inferioare pe oxid de aluminiu. S-a studiat procesul de transformare al etilenei, propilenei și butenelor pe γ-alumină, la presiune atmosferică și temperaturi cuprinse între 350 —400°C. Se prezintă datele experimentale privind transformarea olefinelor pe Al_2O_3 la un timp de contact de 40 secunde, datele fiind obținute prin interpolarea rezultatelor experimentale. Se arată că olefinele suferă transformări complexe în urma cărora se formează hidrogen și diferite olefine.
Principalii produși rezultați ca urmare a transformării propilenei sînt hidrocarburile C_4, în special izobutilena. Se fac supoziții privind modul de formare a izobutilenei.
Activitatea oxidului de aluminiu în reacția de transformare a olefinelor scade în timp.
Procesul de disproporționare chiar dacă are loc, joacă un rol secundar în reacția de transformare a olefinelor pe oxidul de aluminiu.

Otremba, M., Tanievski, M., Kinetika i kataliz., **14**, nr. 3, mai—iun. 1973, p. 661—663.

Hidrogenarea piridinei pe sulfuri de reniu. S-au studiat proprietățile catalitice ale sulfurilor de reniu în reacția de hidrogenare a piridinei la piperidină și a N-alchilării simultane a acestuia în prezență de alcool. Se stabilește influența compoziției și a modului de obținere a catalizatorului asupra activității.
În prezență de Re_2S_7 (5—10% raportate la greutatea piridinei) la 230—250°C (presiunea hidrogenului peste 100 atm și timp de reacție de 3—6 ore) are loc hidrogenarea piridinei la piperidină, iar în alcool — și N-alchilarea simultană a celui din urmă.
În aceste reacții Re_2S_7, obținut din perreniură de amoniu prin precipitare cu hidrogen sulfurat în mediu acid prezintă o activitate catalitică de două ori mai mare decît proba obținută din topirea perreniurii de amoniu cu tiouree și de cinci ori mai mare ca cea a ReS_2.

Riașenteva, M. A., Mihacev, H. M., Țibizova, N. A. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Seria Him., nr. 7, iulie 1973, p. 1 583—1 587.

INGINERIE CHIMICĂ

Descrierea matematică a procesului de uscare a soluțiilor cu obținerea de produse granulate în aparate cu strat fluidizat turbulent. S-a cercetat, într-o instalație-pilot, procesul de uscare a unor soluții în strat fluidizat turbulent, cu obținerea de produse finite sub formă de granule. Fazele principale ale granulării sînt: formarea particulelor prin depunerea consecutivă de soluție pe suprafața particulelor germene; creșterea așa-zisă „normală" a particulelor; aglomerarea; sfărîmarea unor granule, urmată de creșterea acestora ș.a. Instalația-pilot a funcționat folosind soluții de clorură de potasiu și de sare de sodiu, a acidului benzen-*m*-disulfonic. Se prezintă rezultatele experimentale și ecuațiile generale care descriu procesele de tipul celui studiat.

Sulg, E. O., Romankov, P. G., Rașkovskaia, N. B., Taganov, I. N. și Alekseev, V. M., Teor. Osnovi, Him., Tehn., **7**, nr. 4, iul.—aug. 1973, p. 518—523.

Perspectivele utilizării reactoarelor nucleare în sinteza industrială a produselor chimice. Se descriu posibilitățile de utilizare ale reactoarelor nucleare drept surse de radiații pentru realizarea unor produse chimice. În funcție de tipul radiației, se conturează două modalități principale de realizare a sintezelor: chimico-nucleară și nucleară-chimică. Se indică condițiile de realizare cu ajutorul radiațiilor a următoarelor procese chimice industriale: oxidarea azotului; sintezele acidului cianhidric, hidrazinei, ozonului, etilenglicolului, fenolului, descompunerea bioxidului de carbon ș.a.

Borisov, E. A. și Timofeev, V. D., J. Vses. Him. Obs. Mendeleeva, **18**, nr. 3, 1973, p. 323—327.

Studiul proceselor de îngroșare și spălare a suspensiilor pe filtre rotative cufundate în suspensie. S-a cercetat procesul de îngroșare, filtrare și spălare a suspensiilor fine pe elemente de filtrare rotative, cufundate în suspensie. S-a determinat influența raportului lichid/solid și a vitezei de rotație a elementului rotativ asupra vitezei de filtrare, precum și a caracteristicilor stratului de material depus pe filtru. Se dau: schema instalației experimentale și ecuațiile fundamentale ale procesului.

Malinovskaia, T. F. și Șevcenko, V. F., Teor. Osnovi. Him. Tehn., 7, nr. 4, iul.—aug. 1973, p. 592—598.

Curgerea accelerată a filmelor de lichid pe pereți drepți și în straturi de umpluturi. În straturi de umpluturi stropite, lichidul se mișcă ca film subțire peste umplutură, curgerea este perturbată la pozițiile de trecere între corpurile de umplutură. Pentru descrierea teoretică a comportării dinamice a filmelor de lichid în straturile de umplutură, s-a folosit drept model curgerea accelerată, neondulatorie, a unui film pe suprafețe drepte. Rezultatele calculelor teoretice au fost în bună concordanță cu cele stabilite experimental. Ținînd seamă și de curgerea ondulatorie accelerată a filmului, s-a trasat o diagramă care este valabilă pentru diferitele stări de curgere. S-a dedus că, curgerea filmului în straturile de umplutură are loc, practic, laminar și neondulatoriu. Pe

aceste baze teoretice s-au stabilit relații pentru calcularea conținutului de lichid în cazul unor straturi de inele Raschig.

Yilmaz, T. și Brauer, H., Chem. Ing. Tech, **45**, nr. 14, iul. 1973, p. 928—934.

Posibilități de calculare la distilarea heteroazeotropă. Pentru separarea, prin distilare, a unor amestecuri greu separabile se poate recurge la agenți de antrenare care formează un heteroazeotrop cu componența ce trebuie separată. Din relația dintre cantitatea de agent de antrenare folosită, raportul de reflux, numărul de talere și acțiunea de separare, se poate ajunge la optimizarea parametrilor de funcționare a coloanei și la compararea eficacității diferitor agenți de antrenare. Aplicarea relației NRTL la echilibrul lichid/lichid și cel gaz/lichid permite o diminuare a muncii experimentale.
Procedeul de calcul este ilustrat pe sistemul apă/acetat de propil și de *n*-butil, rezultatele obținute fiind comparate cu cele dobîndite pe cale experimentală.

Hegner, B., Hesse, D. și Wolf, D., Chem. Ing. Techn. **45**, nr. 14, iul. 1973, p. 992—945.

Evoluția suprafeței muiate a unei umpluturi de inele Rasching în funcție de distanța la dispersator într-o coloană stropită în contracurent. Model de curgere a lichidului în filme independente. Într-o coloană cu umplutură stropită, pe măsură ce distanța de dispersator crește, are loc o modificare a repartiției lichidului de pe suprafața inelelor. În lucrare, s-a studiat, funcție de distanța de la dispersator, evoluția suprafeței udate local a unei umpluturi de inele Rasching din sticlă Pyrex, într-o coloană stropită în contracurent. S-a aplicat, pentru prima dată în acest caz, o metodă de măsurare a suprafeței udate, bazată pe dizolvarea unei acoperiri metalice. Rezultatele experimentale au arătat că fracțiunea de perimetru a umpluturii udate se micșorează simțitor, pe măsură ce lichidul coboară în coloană. Pentru interpretarea mecanismului, s-a recurs la un model simplu de curgere a lichidului în filme independente, de lățime constantă, între care se produc coalescențe și desfaceri în timpul curgerii prin umplutură. Acest model furnizează un suport teoretic convenabil tratării matematice a rezultatelor.

Andrieu, J. și Lespinasse, B., Chim. Ind. Génie Chimique, **106**, nr. 14, iul. 1973, p. 999—1 006.

Suprafața de transfer de masă în aparate de contact gaz/lichid. Criterii de selectare și baze pentru trecerea pe scară mai mare. Pentru o serie de aparate de contact gaz/lichid, cum sînt: vasele de agitare, coloanele cu bule simple sau gazificate cu ajutorul unor duze de jet, reactoarele tubulare cu duze de jet, diferitele tipuri de spălătoare cu jet, coloanele cu umplutură și cu curgere în echicurent, a fost posibil, pe baza unui sistem modelar simplu, să se stabilească interacțiunile turbulente dintre cele două faze. S-a elaborat un criteriu de comparație pentru aparatele de contact gaz/lichid cu ajutorul căruia se poate reprezenta, pentru fiecare tip de aparat, printr-o diagramă de lucru generală, dependența suprafeței de transfer de masă de geometria și de variabilele de funcționare și se pot caracteriza domeniile de încărcare hidrodinamic rezonabile. Tot după acest criteriu, se poate face o alegere a tipului de reactor pe baza atît a domeniului de încărcare hidrodinamic potrivit din punctul de vedere al variabilelor de lucru, cît și al considerentelor economice optime, în ceea ce privește cheltuielile de investiție și de producție.
Rezultatele experimentale obținute la scară-pilot pot fi folosite cu ușurință la scară industrială, pe baza considerentului existenței la reactanți, în fază gazoasă, a unei conversii, respectiv a unui grad de absorbție constant, și ținînd seamă de diagramele de lucru stabilite.

Nagel, O., Kürten, H. și Hegner, B., Chem. Ing. Techn. **45**, nr. 14, iul. 1973, p. 913—920.

Utilizarea datelor de măsurare dintr-un reactor industrial de clorură de vinil pentru modelarea dezactivării catalizatorului. Pentru modelarea îmbătrînirii catalizatorului de $HgCl_2$ dintr-un reactor industrial de sinteză a clorurii de vinil de acetilenă, se calculează profilele de activitate din date cinetice. În timpul funcționării (200 zile) s-au făcut măsurători, din care s-au selectat 14 seturi de date reprezentative pentru stări staționare ale profilelor axiale de temperatură, ale mărimilor de intrare și ieșire. Pe baza unui model cvasiunidimensional al reactorului se poate calcula profilul axial al vitezei de reacție în orice moment.
Activitatea catalizatorului (raportul între viteza de reacție instantanee într-un punct al reactorului și viteza de reacție pe catalizator proaspăt) depinde și de mărimi de transfer de masă și căldură, luate în considerație. Parțial pe ecuații simplificate și apoi pe altele mai elaborate, pe baza unor funcții empirice de activitate deduse din date experimentale, se elaborează ecuația îmbătrînirii catalizatorului.
Se iau în considerație temperatura și presiunea parțială a acetilenei (care otrăvește catalizatorul); nu s-au putut pune în evidență influențe semnificative ale vitezei gazelor sau ale presiunii parțiale a clorurii de vinil.

Hertwig, K., Adler, R., Chem. Techn. **25**, nr. 6, iunie 1973, p. 349—352.

COROZIUNE

Coroziunea titanului și a aliajelor de titan în topituri care conțin metafosfați și borați ai metalelor alcaline. Deoarece în ultimul timp s-a extins utilizarea topiturilor pe bază de metafosfați și borați alcalini în producția sticlei speciale, a emailurilor, a unor lubrifianți speciali etc. a devenit necesară determinarea rezistenței la coroziune a materialelor de construcție metalice pe bază de titan, utilizate pentru execuția aparaturii corespunzătoare. S-a stabilit că viteza de coroziune a titanului descrește în seria: $MePO_3$—$MeBO_2$; $MePO_3$—$Me_2B_4O_7$; $MePO_3$—MeB_5O_8 $MePO_3$—B_2O_3, în care Me = Li^+, Na^+, K^+.

Kocerghin, V. P., Jukova, T. A. și Sevrina, Z. A., Izv. Visșih. Ucebn. Zavadenie, Himi. Him. Tehnol., **16**, nr. 7, iul. 1973, p. 1 041—1 044.

Inhibarea coroziunii cuprului în soluții de clorură cu ajutorul unor combinații heterociclice. În cadrul programului de cercetări cu privire la coroziunea cuprului în soluții de săruri neutre sau de apă de mare, în prezența unor inhibitori organici de coroziune, s-a studiat acțiunea inhibitoare a unor substanțe cu structură heterociclică, anume benzimidazol, 2-benzimidazoltiol, 2-benzoxazoltiol, sulfatiazol, 1,2,3-benztriazol (în soluții 10^{-3}M) și 2-benztiazoltiol (în soluție saturată), mediul agresiv fiind soluții de NaCl 0,1 N, aerisite. Efectul inhibitor al combinațiilor a fost stabilit prin măsurarea vitezei de coroziune a mediului. Mecanismul acțiunii inhibitorilor a fost urmărit cu ajutorul curbelor de polarizare anodică și catodică pe electrozi, după diferite perioade de durată de imersii în soluții. Proprietățile straturilor superficiale au fost stabilite cu ajutorul fotopotențialelor determinate printr-o tehnică de pulsații. Determinările efectuate au permis stabilirea proprietăților de semiconductoare ale acestor straturi. S-a încercat să se coreleze proprietățile de semiconductoare *p* sau *n* ale straturilor superficiale, cu eficacitatea de inhibitor a combinațiilor studiate.

Trabanelli, G., Zucchi, F., Brunoro, G. și Carassiti, V., Werkstoffe Korrosion, **24**, nr. 7, iul. 1973, p. 602—606.

Formarea de produse primare, amorfe și cristaline, la ruginirea fierului metalic în atmosferă conținînd SO_2 la diferite grade de umiditate. În lucrare, au fost studiate transformările de faze și procesele chimice care au loc în timpul coroziunii fierului într-o atmosferă conținînd SO_2 și avînd diferite grade de umiditate. Bioxidul de sulf acționează cu stratul de apă de pe suprafața metalului, formînd, succesiv, acid sulfuros, sulfit feros, sulfat feros și sulfură feroasă; prin interacțiuni ulterioare între aceste produse de reacții pot rezulta apoi, sulfat feric, bisulfură de fier și tiosulfat de fier. Funcție de conținutul de umiditate al atmosferei, se remarcă diferențe sensibile în ceea ce privește desfășurarea reacțiilor. Astfel, la un grad relativ de umiditate de 77%, reacțiile se opresc la formarea sulfurii feroase amorfe, pe cînd sub 50% umiditate relativă, datorită lipsei de apă, nu se mai constată formare de reacție.

Franz, E. D., Werkstoffe Korrosion, **24**, nr. 7, iul. 1973, p. 398—601.

Stabilirea duratei de exploatare a cationitului KB — 51 — în medii corozive. Procesele care au loc în prezența schimbătorilor de ioni în medii corozive prezintă unele particularități.

Astfel sub acțiunea acizilor, bazelor și oxidanților se modifică proprietățile fizico-chimice ale schimbătorilor.
În literatura de specialitate problema studierii stabilității chimice și stabilirii duratei de exploatare a schimbătorilor de ioni este insuficient tratată.
În lucrare se urmărește determinarea duratei de exploatare și a rezistenței chimice a cationitului carboxilic KB—51 (sintetizat pe bază de acid salicilic, formaldehidă și fenol).
Cationitul KB—51 își pierde în procesul de exploatare din greutate. Capacitatea volumetrică totală a schimbătorului crește cu mărirea numărului ciclurilor de filtrare.
Creșterea capacității volumetrice totale are loc în faza de sorbție pe seama oxidării rețelei schimbătorului cu permanganat de potasiu avînd loc o formare de grupe carboxilice suplimentare.
Probele de cationit cu un conținut de 0,2 și 0,7 moli de fenol suportă 5—6 cicluri de filtrare, iar cele cu 0,5 moli de fenol 8 cicluri. În aceste condiții pierderea de capacitate a cationitului nu depășește 30%.

Lipunov, I. N., Vakulenko, V. A., Amelina, Z. D., Kazanțev, E. I., J. Prikl. Himii, vol. **46**, nr. 6, iunie 1973, p. 1 276—1 279.

Stabilitatea metalelor în etilen- și dietilenglicol. Etilen- și dietilenglicolul se folosesc ca materii prime în diverse sinteze organice și ca agenți frigorifici sub formă de soluții apoase.
În industrie se cunosc cazuri în care la temperatura de 130—150°C coroziunea conductelor de oțel prin care circulă glicolii a fost mare. În lucrare se studiază stabilitatea oțelului carbon, a oțelului X 18 H 10 T și a aluminiului la 150°C în condițiile acțiunii glicolilor.
Aparatura confecționată din oțel carbon suferă procese de coroziune însemnată în condițiile unei acțiuni îndelungate a glicolilor, în prezența aerului și la temperaturi ridicate.
O rezistență destul de bună o are oțelul inoxidabil X 18 H 10 T, precum și aluminiul care sînt recomandabile la confecționarea aparaturii de transfer de căldură.
În cazul utilizării aparaturii confecționate din aceste materiale trebuie ca în soluțiile apoase de glicoli să existe concentrații cît mai scăzute de ioni de clor, care măresc coroziunea locală a metalelor.

Țeitlin, H. L., Zalțman T. D., Isaenko, G. I., Him. Promîșl. nr. 7, iulie 1973, p. 511—512.

CHIMIE ANORGANICĂ

Clorurarea ferofosforului în cloruri topite. S-a cercetat utilizarea feorfosforului drept materie primă pentru producerea clorurilor de fosfor. Ferofosforul tehnic, cu un conținut de circa 27% P și 62—64% Fe, s-a clorurat în clorură de sodiu topită, la temperatura de 850°C, sau într-un amestec de NaCl + $FeCl_2$, la 730°C.
Pe baza datelor experimentale, au fost deduse ecuațiile pentru determinarea vitezei procesului de clorurare în funcție de consumurile specifice de clor și de ferofosfor.

Teterevkov, A. I., Pecikovscki, V. V. și Tumanov, V. V. Izv. Vîșih Ucebn. Zavedenii, Himi. i Him. Tehnol., **16**, nr. 6 iun. 1973, p. 911—915.

Sinteza și proprietățile cristalelor de $CsFe(WO_4)_2$. A fost sintetizat un nou compus, $CsFe(WO_4)_2$, pornind de la două amestecuri de substanțe pure: a) $Cs_2CO_3 + 4WO_3 + Fe_2O_3$; b) $Cs_2WO_4 + 3WO_3 + Fe_2O_3$.
Sinteza s-a efectuat prin încălzirea amestecurilor omogene de mai sus timp de 1—2 ore, la temperaturi de circa 1000°C. Au fost obținute monocristale de $CsFe(WO_4)_2$, cristalizate în sistemul cubic cu fețe centrate, cu parametrul rețelei $a = 10{,}31$ Å. Cristalele $CsFe(WO_4)_2$ au o greutate specifică de $6{,}35 \pm 0{,}05$ g/cm³ sînt transparente, solubile în HCl la cald.

Novikova, E. M., Maier, A. A. și Kulakova, T. B., Neorg. Materiali, **9**, nr. 6, iun. 1973, p. 997—1 000.

Compoziția fazică a sistemului V_2O_5—Fe_2O_3. Sistemul V_2O_5—Fe_2O_3, studiat insuficient pînă în prezent, prezintă interes practic în vederea obținerii unor noi sortimente de catalizatori pentru oxidarea hidrocarburilor. S-a stabilit că în sistemul cercetat, la o concentrație de 10% molare Fe_2O_3, se formează o soluție solidă de substituție, cu menținerea rețelei cristaline a pentoxidului de vanadiu. La un raport molar $V_2O_5 : Fe_2O_3 = 1 : 1$, se formează ortovanadatul de fier, cu temperatura de topire de 874°C, caracterizat printr-o conductibilitate electrică ridicată.

Kurina, L. N. și Ediseeva, O. N., Neorg. Materiali, **9**, nr. 6, iun. 1973, p. 983—986.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Influența temperaturii de creștere asupra proprietăților fizice ale peliculelor epitaxiale de GaAs aliate cu oxigen. S-a constatat că, în cazul obținerii peliculelor semiconductoare epitaxiale de arseniură de galiu aliate cu oxigen, la conținuturi de oxigen egale, se obțin pelicule cu caracteristici electrice diferite, în funcție de metoda de creștere utilizată. Pozițiile structurale și energetice ale atomilor de oxigen introduși în GaAs depind de regimul termic de obținere a peliculei epitaxiale, în timp ce orientarea peliculei-suport și valorile absolute ale temperaturilor de lucru, exercită influențe sensibil mai mici. Ipoteza teoretică a autorilor a fost confirmată prin date experimentale, ilustrate prin curbe.

Barîbin, A. A., Zaharov, A. A. și Nedev, N. K., Neorg. Materiali, **9**, nr. 6, iun. 1973, p. 884—886.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Unele caracteristici ale procesului de ardere a clincherului de ciment cu nămol belitic. S-a stabilit prin experimentări la scară industrială că în decursul procesului de încălzire lentă a șarjelor pentru ciment pe bază de nămol belitic, se formează în mod predominant aluminați de calciu, feriți de aluminiu și feriți de calciu, iar silicatul bicalcic se dezactivează. Din acest motiv, în cazul utilizării șarjelor cu nămol belitic, se recomandă aplicarea unui regim de clincherizare rapidă. Alcaliile reziduale existente în nămolul belitic, frînează reacțiile de formare a cilincherului. În decursul procesului de clincherizare, pentru accelerarea reacțiilor de volatilizare a alcaliilor, se recomandă să se lucreze cu un modul de silice mai ridicat.

Cebukov, M. F., Ivanov, V. I. și Piacev, V. A., Izv. Vîșih. Ucebn. Zavadenii Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 6, iun. 1973, p. 928—931.

Uscarea sulfatului de sodiu. Se stabilesc factorii care influențează procesul de uscare a sulfatului de sodiu — (de la umiditatea inițială a produsului de 3,5—5,5% la cea finală de 0,02%—0,15%).
Se descrie schema instalației și se discută dependența productivității uscătorului de temperatura agentului de uscare (500—900°C) ca optime fiind considerate productivitatea de 20 t/oră la o temperatură de 820—840°C. Se indică granulometria sulfatului de sodiu înainte și după uscare.
Creșterea vitezei gazelor de uscare duce la mărirea cantității de pulbere antrenată după scruber. Se pune în evidență o dependență lineară între coeficientul de transfer termic și temperatura agentului termic, ridicarea temperaturii avînd ca urmare mărirea coeficientului de transfer termic.
La uscarea sulfatului de sodiu într-un uscător tip tambur materialul nu aderă la suprafața tamburului și se obține sub formă de masă pulverulentă.

Homenko, A. Z., Him. Promîșl, nr. 7, iulie 1973, p. 522—523.

CHIMIE ORGANICĂ

Arilarea olefinelor cu iodbenzen catalizată de paladiu. Negrul de paladiu este foarte activ și selectiv pentru arilarea catalitică cu iodbenzen în prezență de acetat de potasiu. În lucrare, s-a studiat arilarea catalizată de paladiu a propenei, etilenei, stirenului și acrilatului de metil, cu iodbenzen, în mediu de metanol, cînd rezultă metilstiren, stiren, *terț*-stilben și cinamat de metil. Adaosul unui exces de acetat de potasiu mărește considerabil randamentele și selectivitățile. Pe baza considerațiilor, că are loc o adiție oxidativă a halogenurii de fenil la complecși de paladiu cu valență mică cu formarea unei halogenuri de σ-aril-paladiu (II), se propune o schemă a reacțiilor care au loc.

Mori, R., Mizoroki, T. și Ozaki, A., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, nr. 5, mai 1973, p. 1505—1 508.

O nouă metodă de obținere a 2-metil-3-acetil-5-arensulfon-amidbenzofuranilor. Derivații benzofuranului se utilizează în prezent în producția rășinilor sintetice, a stimulatorilor de creștere, a preparatelor medicamentoase ș.a. A fost pusă la punct o nouă metodă de sinteză a 2-metil-3-acetil-5-arensulfon-amindbenzofuranilor, pe baza reacției dintre N-arensulfonilchinonimine cu iminele acetilacetonei. Se descriu condițiile de lucru stabilite pentru obținerea unui număr de derivați din categoria studiată și caracteristicile fizico-chimice ale compușilor sintetizați.

Titov, E. A. și Grișcenko, A. S., Izv. Vîșih Ucebn. Zavadenii Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 7, iul. 1973, p. 1 055—1 058.

Clorurarea, sulfoclorurarea și sulfoxidarea radiochimică a substanțelor organice. Se prezintă procesele care au loc în decursul clorurării, sulfoclorurării și sulfoxidării radiochimice a unor produse organice, și anume: clorurarea avansată a parafinelor (*n*-tetradecan, parafine solide, tetraclorciclopentan, 1,1,1,5-tetraclorpentan, *n*-heptan și 1,2-dicloretan); a compușilor aromatici și alchilaromatici (benzen, în vederea obținerii izomerului γ a hexaclorciclohexanului; toluen, pînă la clorură de benzil și triclorbenzil); sulfoclorurarea parafinelor (*n*-heptan, ciclohexan ș.a.) și a poliolefinelor; sulfoxidarea parafinelor superioare. Se indică condițiile de lucru și se prezintă unele schițe ale aparaturii specifice.

Djagațpanian, R. V., Kosorotov, V. I., Egunov, A. V., Certorijski, A. V., J. Vses. Him. Obs. Mendeleeva **17**, nr. 3, 1973, p. 293—302.

Chimotripsină, relație între structură și activitate. Chimotripsina, enzima care catalizează hidroliza legăturilor esterilor și amidelor, a fost aleasă drept obiect de studiu pentru stabilirea relației structură-activitate enzimatică. S-a stabilit că anumite grupe funcționale ale enzimei iau parte la cataliză, fapt care a putut fi pus în evidență datorită activității lor speciale. Rol important are în special aranjarea lor spațială.
Este discutată cinetica de acțiune a chimotripsinei la hidroliza esterilor și a amidelor.
Lucrarea are 171 de referințe bibliografice.

de Médicis, E., Ind. Chim. Belge, **38**, nr. 6, iun. 1973, p. 613—626.

Noi derivați guanidinalchilici ai heptametileniminei cu activitate biologică. Sînt descrise sintezele unor derivați ai guanidinalchilheptametilenaminei, similari guanetidin -N-guanidinetil-heptametilenaminei, la care au fost variate pozițiile elementelor structurale și grupelor funcționale, cu scopul de a obține efecte biologice optime. Testele farmacologice ale acestor derivați au arătat că unul din aceștia — sulfatul de 2-guanidinmetil-heptametilenimină — se comportă mai bine decît guanetidina, la patru compuși activitatea este puțin mai scăzută, pe cînd doi compuși sînt relativ toxici, din care cauză nu pot fi utilizați în terapeutică.

Beck, I. și Rákóczi, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **77** (2), 1973, p. 199—204.

Influența dizolvantului asupra carbonilării propilenei cu oxid de carbon folosind drept catalizator un complex al Fe. S-a studiat influența dizolvantului (tetrahidrofuran, dioxan, metanol, dimetilformamidă) asupra reacției de carbonilare a propilenei cu oxid de carbon în prezența catalizatorului complex $H_2Fe_3(CO)_{11}N(C_2H_5)_3$ la 15 at. și 120°C, precum și asupra compoziției catalizatului.
Conversia la butanoli depinde într-o mare măsură de natura dizolvantului folosit și crește în ordinea tetrahidrofuran > dioxan > metanol > dimetilformamidă; conversia crește de asemenea cu cantitatea de catalizator utilizată.
Astfel: la tetrahidrofuran conversia la butanoli e cuprinsă între 2,1—7,1%, la dioxan între 6,2—23,2%, la metanol 2,2—39,2%, iar la dimetilformamidă între 10,1—81,4%.
Stabilitatea diferită a complecșilor solvatați formați este legată de structura și capacitatea electrodonoare a dizolvantului folosit, fapt care se presupune că are influență însemnată asupra reacției de carbonilare; dintre dizolvanții enumerați capacitatea electrodonoare cea mai mare o are dimetilformamida.

Eidus, I. T., Lapidus, A. L., Ghildenberg, E. Z., Kinetika i kataliz, vol. **14**, nr. 3, mai—iunie 1973, p. 598—560.

Influența naturii radicalului acil din arilsulfonați și a naturii nucleofilului asupra vitezei de arilare a aminelor. Reactivitatea derivaților activați halogenați ai benzenului în reacțiile de substituție aromatică nucleofilă depinde de o serie de factori: natura grupei care substituie, caracterul reactantului nucleofil și polaritatea mediului.
S-a stabilit influența acestor factori asupra constantei vitezei de arilare a aminelor activate cu aril sulfonați.
Cinetica reacției compușilor 2,4-$(NO_2)_2$-ArX cu anilina și *n*-butilamina în mediu de dioxan pur și în dioxan cu 60% apă (X = F, Cl, Br, I, $OSO_2C_6H_5$, OSO_2CF_3, OSO_2CH_3, $OSO_2C_6H_4$ C_6H_4-4, $OSO_2C_{10}H_7$-α și -β, SO_2Cl, $SO_2OC_6H_5$, $SO_2OC_2H_5$), a fost urmărită spectrofotometric.
Au fost calculate valorile τ_{Ar}, mărimi ce caracterizează influența naturii grupei care e substituită pentru o serie de compuși.

Vizghert, R. V., Ozdrovskii E. N., Ozdrovskaia, I. M., Nazaretian, V. P., J. Org. Himii, vol. 9, nr. 6, iun. 1973, p. 1 231—1 235.

Compușii organici epoxidici cu siliciu. Rezistența termică ridicată și proprietățile dielectrice bune au dus la utilizarea polimerilor organosilici pe scară largă în industrie.
O atenție deosebită se acordă în ultimul timp obținerii monomerilor compușilor organosilici avînd grupe heterofuncționale, în principal epoxidice, legate de catena laterală la atomul de siliciu în scopul îmbunătățirii rezistenței mecanice și a adezivității la sticlă și metale.
Sînt prezentate metodele de obținere a monomerilor: dehidrogenarea clorhidrinelor organo-silice, reacția grupelor funcționale de la atomul de siliciu cu compușii epoxidici, reacția epiclorhidrinei cu grupele funcționale în catena laterală de la atomul de siliciu, adiția hidrurilor de siliciu la compușii epoxidici nesaturați, oxidarea compușilor nesaturați ai siliciului, și unele din reacțiile acestora (cu anhidridă acetică, amoniac, alcooli, amine etc.).
Se arată posibilitatea utilizării acestor compuși la sinteza poliepoxizilor organo-silicici prezentîndu-se unele din proprietățile acestora.
Articolul are 46 referințe bibliografice.

Nozdrina, L. V., Mindlin I. I., Andrianov, K. A., Uspehii Himii, vol. **42**, nr. 6, iun. 1973, p. 1 151—1 159.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Cocsificarea amestecului fosfatat tricalcic-alumină. S-a studiat cocsificarea în sistemul $Ca_3(PO_4)_2$—Al_2O_3 ca una din stadiile de difuzie posibile în cazul celei mai simple reduceri în prezența aluminei.
Se prezintă: datele (greutate, volum, porozitate) privind cocsificarea atît a probelor de Al_2O_3 și $Ca_3(PO_4)_2$ pure, cît și a amestecului acestora la 1350°C și diferiți timpi (0—4 ore); spectrele IR a substanțelor, a amestecului acestora înainte și după cocsificare timp de 4 ore, precum și termograma amestecului $Ca_3(PO_3)_2 + 2\ Al_2O_3$.
La cocsificarea amestecului de la 1060°C începe o deshidratare destructivă a compoziției hidroxiapatice a fosfatului, iar de la 1340°C — un proces difuzional de formare de soluție solidă, cu aspect sticlos, de Al_2O_3 în fosfat.

Kușnir, S. V., Dobrovskii, V. P., J. Prikl. Himii, vol. **46**, nr. 6, iun. 1973, p. 1 188—1 191.

Obținerea alchili-aluminiului din etilenă și trietilaluminiu. S-a studiat detaliat reacția de obținere a alchililor de aluminiu superiori din etilenă și trietilaluminiu (TEA) — prima treaptă a fabricării alcoolilor grași superiori lineari prin intermediul compușilor organici cu aluminiu.
Au fost stabilite condițiile optime în care vitezele primelor două reacții (reacția de adiție a etilenei la trialchili-aluminiu și reacția de adiție la etilenă a radicalilor alchil din alumino-alchilul superior, cu regenerarea trialchilaluminiu) diferă suficient una de alta — în aceste condiții conversia la alchil — aluminiu fiind maximă, iar conținutul de olefine minim.
Se prezintă: modificarea în timp a cantității de etilenă absorbită la diferite temperaturi (100—130°C) și concentrații de trietilaluminiu în soluție (9,5 și 24%), dependența de temperatură de obținere alumino-alchililor superiori a vitezei reacției etilenei cu trialchilaluminiu și a vitezei de înlocuire a radicalilor alchilici din alumino-alchili superiori cu etilenă; repartiția alumino-alchililor după numărul atomilor de carbon în condiția efectuării reacției la 110°C, presiune 100 at., timp de reacție 2—7 ore; modificarea în timp (1—8 ore) a cantității de etilenă absorbită de soluțiile de TEA de diferite concentrații (9,5—34,2%).

Meniailo, A. T., Kagan, I. A., Him. Promîșl., nr. 7, iul. 1973, p. 491—495.

PETROCHIMIE

Proprietățile catalitice ale sistemului zeolit CaY—CO_2 **în reacția de disproporționare a toluenului.** În scopul elucidării mecanismului de acțiune a CO_2 în procesul de formare a centrilor activi în sistemul CaY—CO_2,

s-a studiat influenţa diverşilor factori asupra proprietăţilor catalitice ale acestui sistem în reacţia de diproporţionare a toluenului.
S-a stabilit influenţa temperaturii (375°—450°C), a conţinutului de CO_2 din gazul purtător (0—100% vol), umidităţii bioxidului de carbon (0,3—15 mg/l) asupra proprietăţilor catalitice ale sistemului şi anume asupra gradului de diproporţionare a toluenului.
Se prezintă modificarea activităţii zeolitului CaY la 450° la înlocuirea succesivă a gazului purtător — CO_2 cu N_2, dependenţa gradului de diproporţionare a toluenului de conţinutul de piridină din materia primă, precum şi influenţa condiţiilor de prelucrare prealabilă asupra capacităţii de absorbţie şi activităţii catalitice a zeolitului CaY.
Activitatea sistemului CaY—CO_2 în reacţia de diproporţionare este mult mai mare ca cea a zeolitului CaY.
Proprietăţile CaY—CO_2 sînt funcţie de raportul cantitativ zeolit: CO_2: vapori de apă, precum şi de condiţiile contactării.

Isakov, I. I., Mihacev, H. M., Usacev, N. I., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him., nr. 7, iulie 1973, p. 1 588—1 593.

MEDICAMENTE

Noi medicamente analgezice şi antiinflamatorii. Derivaţi ai 1-oxoizoindolinei 2-substituite. Din clasa agenţilor antiinflamatorii nesteroidici s-au sintetizat un număr de noi derivaţi ai acidului [4-(1-oxo-2-izoindolinil)-fenil]-acetic.
Sînt descrise sintezele şi proprietăţile fizice şi chimice ale acestor compuşi, precum şi comportarea lor antiinflamatorie şi analgezică.
Dintre compuşi, acidul α-[4-(1-oxo-2-izochinolinil)-fenil]-propionic manifestă activitate mai ridicată în comparaţie cu fenilbutazona.

Nannini, G., Giraldi, P. N., Malgora, G., Biasoli, G. Spinelli, F., Logemann, W., Dradi, E., Zanni, G. Buttinoni, A. şi Tommasini, R. Arzneim-Fosch (Drug Res). **23**, nr. 8, aug. 1973, p. 1 090—1 100.

ANTIDĂUNĂTORI

Utilizarea bazelor piridinice şi chinolice pentru producţia insectofungicidelor. Bazele organice din gudroanele de cărbune pot servi drept materie primă pentru producerea unor insectofungicide. Astfel, dintre derivaţii piridinei, prezintă proprietăţi valoroase acidul 5-butilpicolinic, izopicolinic, derivaţii 2,2''-piridilului ş.a. Dintre derivaţii chinolinei se remarcă 2,3- şi 2,4-dimetilchinolinele, 6-clorchinolina ş.a. Se indică unele reacţii fundamentale pentru obţinerea insectofungicidelor de fabricaţie curentă pe baza gudroanelor de cărbune.

Wiszniowski, K., Chemik, **26**, nr. 4, 1973, p. 140—141.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Capacitatea de udare şi emulsionare a eterilor nonilfenol-poliglicolici. În scopul de a stabili relaţii între proprietăţile de importanţă practică (ca, de exemplu, capacitatea de udare, capacitatea de emulsionare, performanţa de spălare, efectul de dispersare) şi parametri fizico-chimici (de exemplu, tensiunea superficială, concentraţia micelară critică, valorile HLB) ai unor agenţi activi de suprafaţă, au fost efectuate o serie de experienţe pe un număr de agenţi neionici, anume eteri nonilfenil-poliglicolici conţinînd diferite numere de unităţi de etilenoxid. S-a constatat că la soluţiile preparate din aceşti compuşi, capacitatea de udare creşte cu concentraţia agentului activ de suprafaţă, pînă sub concentraţia micelară critică. Peste această concentraţie, la acei agenţi activi care au valorile HLB între 10,9 şi 17,6, capacitatea de udare devine mai slabă la creşterea valorilor HLB.
Concentraţia în ulei a unei emulsii stabile (liberă de separare de ulei) este caracteristică pentru stabilitatea emulsiei; ea este o funcţie a valorii HLB a emulgatorului.

Lörino, A., Lelkes, M. şi Wolfram, E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **77 (2)**, 1973, p. 155—161.

Determinarea concentraţiei micelare critice a agenţilor activi de suprafaţă în unii solvenţi organici. Dacă 7,7,8,8-tetracianochinodimetanul (TCNQ), un puternic acceptor de electroni, este solubilizat în soluţii apoase de agenţi activi de suprafaţă peste concentraţia micelară critică (CMC), apare o culoare caracteristică. Acest fenomen a fost aplicat la determinarea concentraţiei micelare critice a diferitelor soluţii apoase de agenţi activi de suprafaţă. Recent, s-a găsit că această solubilizare este utilă şi pentru determinarea CMC în diferiţi solvenţi organici ai unor agenţi activi de suprafaţă solubili în uleiuri. Dacă TCNQ este solubilizat ca soluţie de agent activ de suprafaţă în solvent organic peste CMC, apar spectre de absorbţie caracteristice, care sînt atribuite sărurilor radicalului de anion $TCNQ_2$ cu agentul activ de suprafaţă. Dacă în soluţiile de agent activ de suprafaţă în solvenţi organici, peste CMC se solubilizează iod, apar spectre de absorbţie extra, atribuite unor interacţiuni de transfer de sarcină între iod şi agentul activ de suprafaţă. Intensităţile benzilor de absorbţie cresc cu concentraţia agentului activ de suprafaţă. Din modificările produse în spectre, s-au determinat valorile CMC ale agentului activ de suprafaţă. S-a constatat că valorile CMC, stabilite prin metoda solubilizării TCNQ, sînt mai mari decît cele determinate prin metoda solubilizării iodului, ceea ce se atribuie diferenţei de solubilitate şi capacităţii de transfer de sarcină faţă de solvent organic între TCNQ şi iod, cum şi unor diferenţe de tip de tranziţie electronică: metoda cu TCNQ depinde de tranziţia $n(D) \rightarrow \pi$ (A), pe cînd metoda cu iod depinde de tranziţia n (D) $\rightarrow \sigma$ (A).

Muto, S. şi Meguro, K. Bull. Chem. Soc. Japan. **46**, nr. 5, mai 1973, p. 1 316—1 320.

CHIMIE ANALITICĂ

Coloane pentru cromatografie de gaze cu caracteristici de separare ajustabile. În studiu, s-a urmărit obţinerea unor coloane de cromatografie de gaze la care duratele relative de reţenţie ale compuşilor, eluaţi din coloane, pot fi modificate în mod simplu prin întoarcerea unui buton pe panoul de control al cromatografului de gaze. Aparatul constă din două coloane, la care presiunea la joncţiunea între ele poate fi controlată independent. Prin potrivirea acestei presiuni se pot modifica cele mai importante caracteristici de separare ale coloanelor.
Pentru ilustrarea eficacităţii sistemului de separare, au fost date ca exemple practice: analiza aromaticelor în petrol şi separarea hidrocarburilor C_4. În fiecare caz, separarea amestecului de hidrocarburi este avantajată prin mişcarea vîrfurilor cromatogramelor, unul faţă de celălalt.

Deans, D. R. şi Scott, I. Anal. Chem., **45**, nr. 6, iun. 1973, p. 1 137—1 141.

Determinarea apei prin rezonanţă magnetică nucleară şi o titrare de oxigen pentru oxid de azot în tetraoxid de azot lichid. Cantităţile de apă prezente în tetraoxid de azot afectează profund viteza cu care sînt atacate metalele. Pentru o analiză rapidă, cantitativă, a apei în tetraoxid de azot, se propune o metodă prin rezonanţă magnetică nucleară, care permite detectarea unei cantităţi de apă, chiar mai mică de 0,001% gr. şi dă rezultate în domeniul de concentraţii 0,01—0,02% gr. apă, cu o precizie de circa 0,002% gr. Se propune, de asemenea, o procedură pentru determinarea pe cale titrimetrică a oxigenului din monooxidul de azot, totdeauna prezent în tetraoxid de azot. Ea se bazează pe reacţia NO_2 cu O_2 pentru formare de N_2O_4 şi se efectuează înainte de determinarea apei. Precizia acestei determinări este $\pm 0{,}05\%$ gr.

Vango, S. P. şi Manatt, S. L. Anal. Chem. **45**, nr. 7, iul. 1973, p. 1 060—1 064.

Identificarea unor parafine şi olefine normale din produsele de descompunere termică a polietilenei. O polietilenă de densitate mică şi masă moleculară 56 000 a fost supusă unei descompuneri termice la 80°C, iar produsele de descompunere, cu puncte de fierbere ridicate, alcătuite din hidrocarburi saturate şi nesaturate, normale, au fost identificate prin formare de aducţi cu ureea şi analizate prin metode de separare cromatografice, folosindu-se un amestec

de silicagel — azotat de argint. Randamentul formării aducților cu uree ale amestecului de parafine și olefine normale reprezintă circa 25% gr. din fracțiile cu puncte de fierbere ridicate. S-a constatat că amestecul de hidrocarburi este alcătuit din aproximativ 60% gr. parafine C_{10}—C_{30}; 35% gr. olefine terminale C_{10}—C_{26} și 5% gr. olefine neterminale C_{10}—C_{26}. Distribuția dublelor legături din olefine neterminale a fost determinată prin ozonoliză urmată de fracționare pe cale cromatografică și analiza — tot pe cale cromatografică — a esterilor metilici ai acizilor carboxilici derivați.

Iida, T. A., Honda, K. și Nozaki, H., Bull. Chem. Soc. Japan,, **46**, nr. 5, 1973, p. 1 480—1 482.

Determinarea aurului în minerale și roci prin metodă radiochimică urmată de extracția cu sulfuri organice. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a aurului în roci și minerale, care permite dozarea în soluție a unor cantități de ordinul a $1 \cdot 10^{-8}$ mol Au/l. Metoda se bazează pe tratarea probei analizate, dezagregate cu apă regală, cu o soluție de aur radioactiv (^{198}Au sau ^{195}Au), urmate de extracția aurului cu sulfură de dioctil și radiometrarea soluției rezultate. Deoarece extracția cu sulfură de dioctil se bazează pe o reacție substoichiometrică, în decursul căreia în soluție trece întotdeauna numai o anumită cantitate de aur, în urma determinării radioactivității acestei soluții față de cea a soluției radioactive de diluție, folosite drept etalon, se poate calcula conținutul de aur în probă.

Glubov, G. G., Larionova, L. A. și Gilbert, E. N., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk., Ser. Him., nr. 7, iul. 1973, p. 85—87.

Determinarea prin extracție și fotometrare a vanadiului cu ajutorul acidului 2-oxi-3-naftohidroxamic. Pentru determinarea unor cantități de ordinul 0,02—8,0 μg/l vanadiu se poate aplica metoda bazată pe extracția vanadiului cu acidul 2-oxi-3-naftohidroxamic. Extracția se efectuează la pH = 3,5, folosind o soluție de 0,5% acid 2-oxi-3-naftohidroxamic în alcool octilic, obținîndu-se în soluție un complex al vanadiului de culoare cafenie, care se fotometrează, apoi la o lungime de undă $\lambda = 460$ nm. Metoda poate fi aplicată pentru analiza oțelurilor și a minereurilor care conțin vanadiu.

Ostrobrod, B. G., Markman, A. L. și Abdusalamova E. K., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 6, iun. 1973, p. 843—845.

Comportarea polarografică a cobaltului, nichelului și fierului bivalent. Se sistematizează materialul, existent în literatura de specialitate, privind cinetica și mecanismul reducerii metalelor bivalente din grupa fierului folosind un electrod cu picătură de mercur.
Se descrie influența pH-ului, dizolvantului organic, a structurii stratului secundar, adsorbției depolarizatorului asupra potențialelor de semiundă și curentului limită la reducerea complecșilor Co, Ni și Fe bivalent.
Se prezintă detaliat rolul formării complecșilor în micșorarea supratensiunii descărcării metalelor menționate.
Sînt expuse diferite puncte de vedere referitoare la mecanismul formării undelor catalitice ale hidrogenului, care apar la prezența simultană în soluție a ionilor metalelor studiate avînd două sarcini electrice și a o serie de compuși organici. Articolul are 93 referințe bibliografice.

Pavlov, V. N., Bondar, V. V., Uspehii Himii, **42**, nr. 6, iun. 1973, p. 897—1 008.

ECONOMIE

Probleme legate de analiza prețului de cost în industria chimică. Se prezintă trei metode de analiză a prețului de cost aplicabile în industria chimică, în special pentru produsele finite ale căror caracterizare calitativă nu prezintă dificultăți. Drept exemple de calcul se prezintă următoarele analize ale prețului de cost: în industria etilenei, a anvelopelor și a materialelor electroizolante.

Lesz, M. și Stolarska, B., Chemik, **26**, nr. 4, 1973, p. 144—148.

DIVERSE

Extracția și purificarea biomaselor microbiene. Se prezintă purificarea prin extracție a proteinelor provenite din biomase microbiene. Se discută posibilitățile de separare prin extracție a hidraților de carbon, lipidelor și acizilor grași din diferite materiale celulare, după descompunerea acestora.
Drept agenți de extracție s-au folosit: eter de petrol, metanol, etanol sau un amestec eter de petrol-etanol. Se arată realizarea, în practică, a extracției, pierderile de proteine care au loc, precum și calitatea produsului final, în cazul proteinelor obținute din ulei brut sau leșii sulfitice.

Sternbacek, Z. Chim. Ind. Génie Chimique, **106**, nr. 14, iul. 1973, p. 953—956.

▲ ▲ ▲

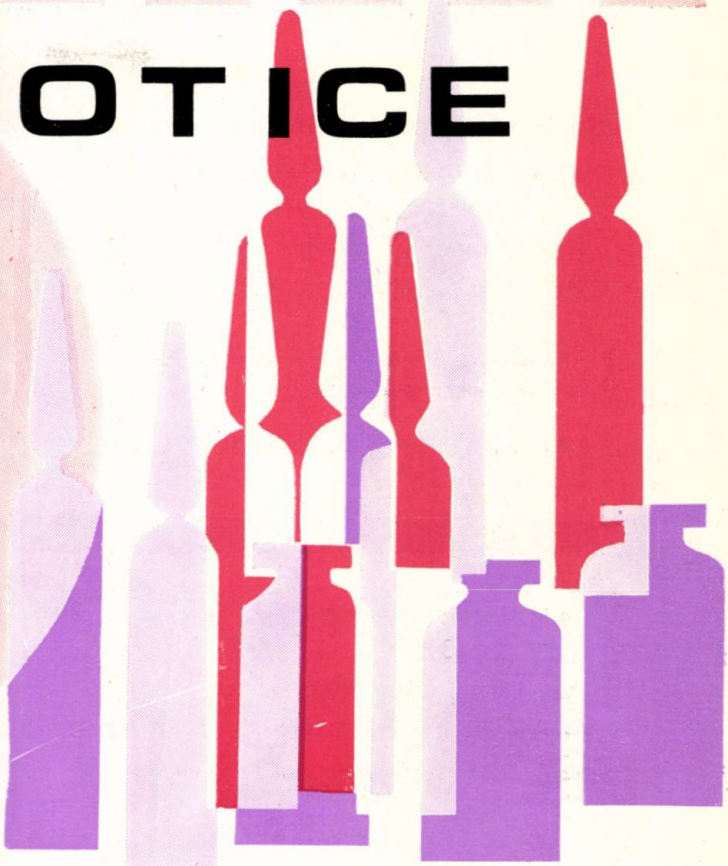
REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere; Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 200 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 137/7369/1972

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE,
COSMETICĂ,
COLORANȚI ȘI LACURI

INTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE



IAȘI — Str. VALEA LUPULUI — Telefon: 1.48.30 ✧ MUNICIPIUL IAȘI

Întreprinderea de antibiotice — Iași, realizează o gamă variată de antibiotice și derivați, vitamine, hormoni, unguente și supozitoare pentru uz uman și uz zooveterinar.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active, — al stabilității lor în timp. Aceasta garantează eficacitatea terapeutică a produselor fabricate. Datorită calităților, medicamentele realizate de Întreprinderea de antibiotice — Iași, sînt apreciate în străinătate, ele fiind exportate în prezent în peste 30 de țări din Europa, America de Sud, Asia etc.

Dintre produsele pentru export, menționăm:

- PENICILINĂ G. (SARE DE POTASIU)
- PENICILINĂ V. (FENOXIMETIL PENICILINA)
- TETRACICLINĂ BAZĂ
- TETRACICLINĂ CLORHIDRAT
- ERITROMICINĂ BAZĂ
- GRIZEOFULVINA
- STREPTOMICINA
- MOLDAMIN
- EFITARD
- TRIPEDIN
- AMPICILIN FLAC. ȘI VRAC
- METICILIN
- OXACILIN FLAC. ȘI VRAC
- ERITROMICINĂ LACTOBIONAT
- SOLVOCILIN I.M. ȘI I.V.
- PROPIONIL ERITROMICINĂ
- ACID AMINOCAPROIC SUBSTANȚĂ

Unguente printre care:

- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT
- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT ȘI HIDROCORTIZON
- DECADERM
- TUMIZON
- FENILBUTAZONĂ
- CORTIZON
- CORNEMIN
- BENTODERM
- HEMORZON ETC.

Supozitoare printre care:

- ACALOR
- AMINOFENAZONĂ
- LIZADON
- NIZOTIN
- ALGOCALMIN ETC.

DEZVOLTAREA PE CARE O CUNOAȘTE ÎNTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE — IAȘI, VA PERMITE ÎMBOGĂȚIREA PALETEI SALE DE PRODUSE

ÎNTREPRINDEREA DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ ȘI UTILAJE SPECIALE

București IV, Bd. Ion Șulea 313
Telefon: 21.49.40 — 21.21.60 ✧ Telex: 011613

Centrala de utilaje automatizări și reparații pentru industria chimică

Creată în scopul combaterii coroziunii valorifică în prezent o experiență de aproape 20 de ani de activitate în domeniul utilizării materialelor nemetalice în lucrări de protecție, construcții de utilaje, instalații, etc.

PRODUCE utilaje, subansamble, instalații și protecții din materiale termoplastice :

- utilaje și instalații tehnologice diverse (rezervoare 1000 l., 2000 l., 3 mc).
- instalații pentru tratarea chimică a apei TISAR tip 1, 2 și 3
- instalații de ventilație din PVC dur
- platforme electroizolante din polistiren antișoc
- robinete de trecere din PVC cu o tijă înclinată
- robinete de trecere din PVC cu tijă dreaptă.

PRODUCE utilaje, instalații și elemente de protecție cu materiale carbografitice :

- schimbătoare de căldură
- pompe centrifugale monoetajate
- robinete cu cap
- ejectoare
- plăci și cărămizi pentru protecții
- corpuri de umplutură (tip Raschig)

PRODUCE organe de închidere protejate cu elastomeri :

- robinete din fontă cu membrană și trecere liberă
- robinete din fontă cu diafragmă și închidere pe punte
- robinete din fontă protejate cu ebonite, acționate pneumatic.

PRODUCE și livrează o gamă largă de materiale pe bază de elastomeri naturali și sintetici (vulcanizabile sau autoreticulabile mai dure), destinate protecțiilor anticorosive pe metal, beton, lemn etc.

PRODUCE materiale peliculogene pentru protecții anticorosive, grunduri și amorse.

EXECUTĂ protecții anticorosive prin placări cu plăci din PVC, polietilenă, polistiren, polipropilenă, pe metal, beton și lemn.

EXECUTĂ protecții de utilaje metalice cu folii de plasticuri pe bază de cauciucuri sintetice și naturale rezistente la medii corosive industriale, cum sînt:

- protecții destinate industriei acidului fosforic
- protecții destinate industriei textilelor (inclusiv pentru cilindri tambur)
- protecții destinate industriei galvanotehnice
- protecții destinate industriei clorosodicelor (inclusiv celulelor de electroliză)
- protecții pentru instalații de tratare și demineralizarea apei
- protecții rezistente la medii acide și alcaline
- protecții rezistente la medii și solvenți organici
- protecții rezistente la eroziune — abraziune
- protecții cu materiale autoreticulabile (nevulcanizate)
- protecții rezistente la temperaturi de regim de + 100°C

EXECUTĂ protecții cu materiale peliculogene :

- bachelitare (armată sau nearmată)
- epoxidare (peliculogenă, armată sau nearmată)

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE „NAVODARI"

PRODUCE:

PENTRU INDUSTRIE:

- *Acid sulfuric tehnic*
- *Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)*
- *Acid sulfuric reactiv*
- *Nămol selenios*
- *Cenuși de pirită cu 52% Fe*
- *Acid fosforic*
- *Acid fluosilicic*
- *Criolit*
- *Fluorură de sodiu*
- *Fluorură de aluminiu tehnică*
- *Bioxid de siliciu coloidal*
- *Utilaj chimic*

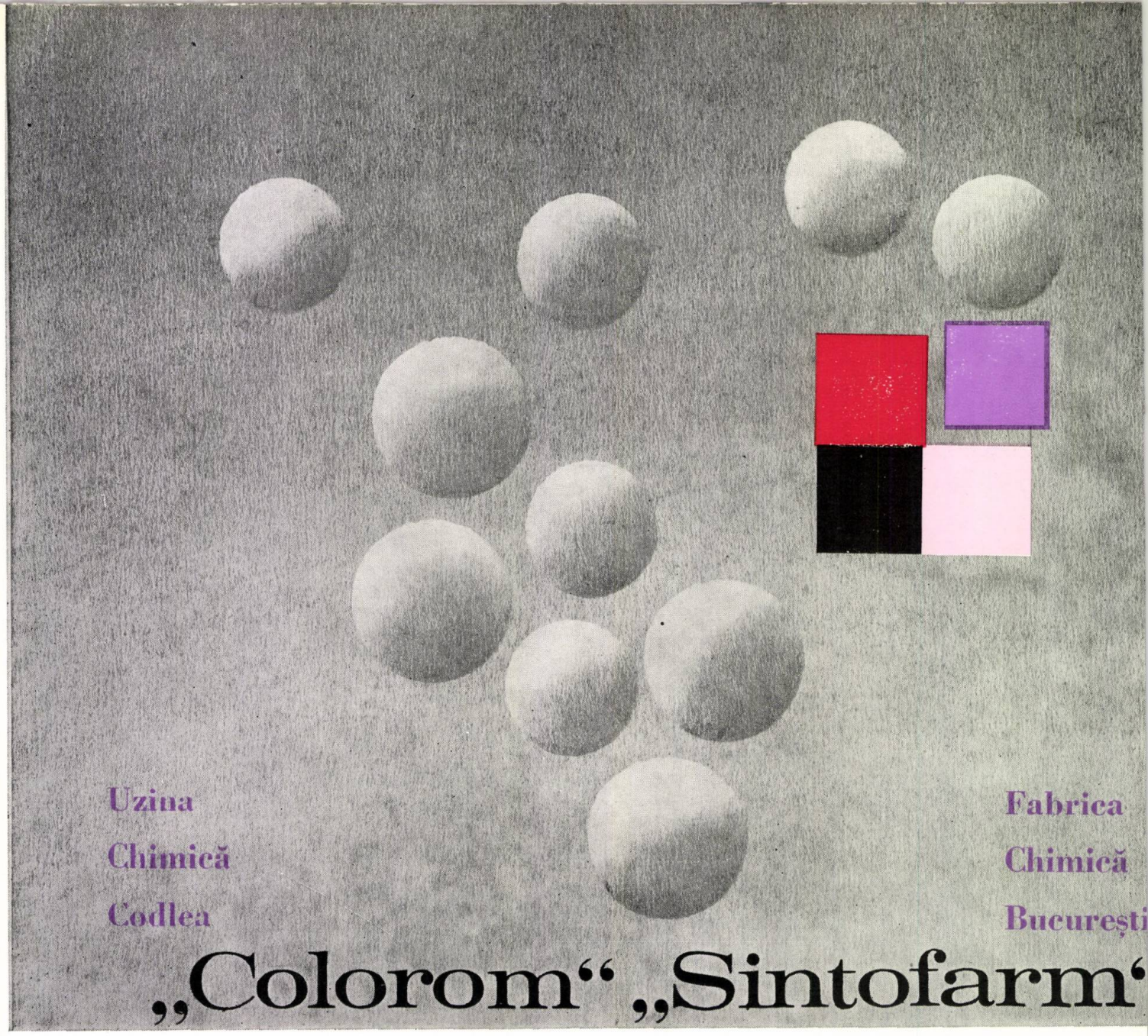
PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat concentrat granulat 42—47% P_2O_5 ★ Superfosfat simplu pulbere 18—20% P_2O_5

Superfosfat simplu granulat 18—20% P_2O_5

SUPERKALIN — FOSFOKALIN — FLUOSIL — FOSFAT FURAJER

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—CRAIOVA



Uzina
Chimică
Codlea

Fabrica
Chimică
București

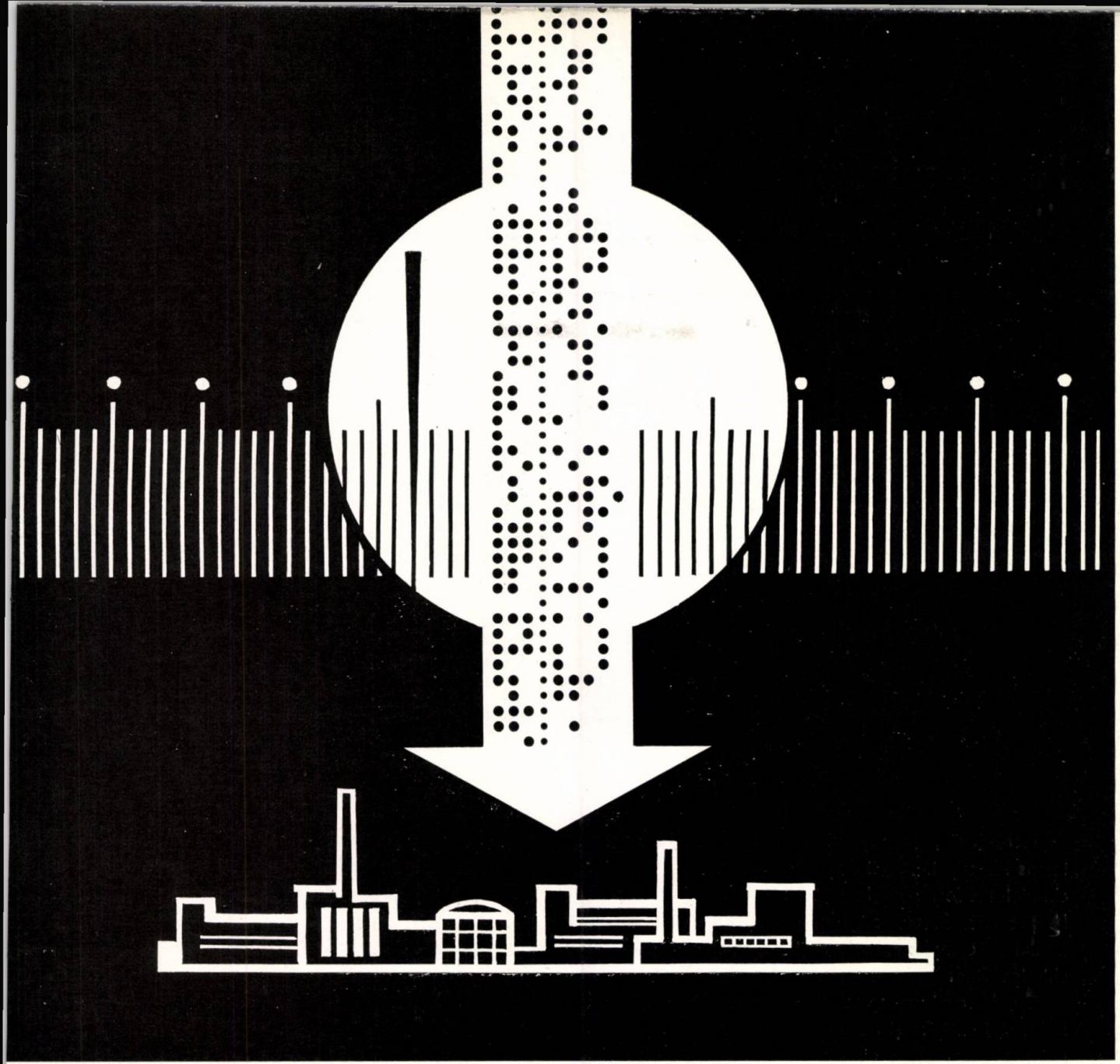
„Colorom" „Sintofarm"

PRODUCE:

- **Pigmenți organici pentru industria de lacuri, vopsele, cerneluri și mase plastice**
- **Pigmenți organici pentru vopsirea în masă a fibrelor celulozice regenerate**
- **Coloranți pentru vopsirea în masă a hîrtiei**
- **Coloranți pentru vopsirea hîrtiei prin fulardare**
- **Înălbitori optici pentru industria de hîrtie**
- **Înălbitori optici pentru industria de detergenți**

SORTIMENTE COMPLETE DE BUNĂ CALITATE

Service la aplicare și informații tehnice se obțin prin Laboratorul de Aplicare Industrială a Coloranților, București, Calea Vitan nr. 112, sector 4, telefon: 21.63.30



Un sistem mare pe o suprafață mică

Seria ursacord — Nulltrend pentru procese complexe automatizate și pentru instalații medii. Ursacord-Nulltrend este un sistem de măsurat, la un înalt grad de standardizare, permite o informare optimă și prezintă o structură unitară pentru dispozitive electrice (ursacord) și pneumatice (ursapneu).

Prin seria Nulltrend oferim partenerilor noștri un sistem cuprinzător, care corespunde tuturor cerințelor impuse de tehnica modernă a instalațiilor de control.

Întreprinderea noastră de comerț exterior vă mai oferă în afară de acest sistem și un program multilateral de dispozitive pentru măsurători, comenzi și reglări.

Instalații de măsurare a volumelor și a debitelor, instalații de măsurare a analizelor, instalații de măsurare a nivelelor, instalații electrice de măsurare, regulatori electrici, instalații de măsurare manometrice, regulatori fără energie auxiliară, instalații pneumatice de măsurare, comandă și reglare, precum și contoare și traductoare de impulsuri.

Tehnica măsurării, a comenzilor și a reglării reprezintă numai o parte din oferta globală de instalații și aparate electrotehnice și electronice din Republica Democrată Germană. De peste 20 de ani noi reprezentăm cu succes această industrie importantă în comerțul internațional.

Elektrotechnik

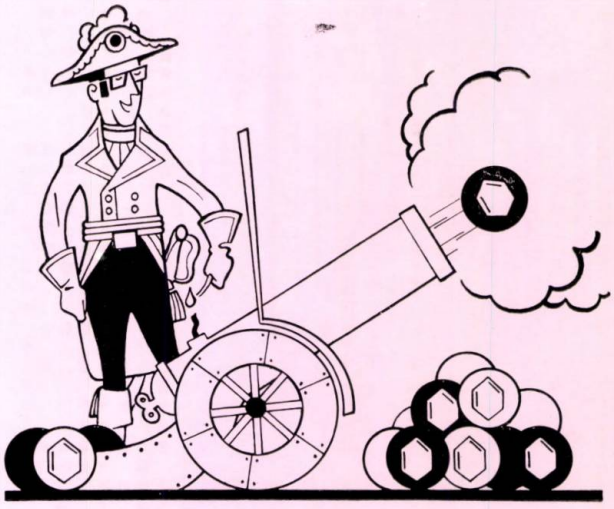
EXPORT-IMPORT

VOLKSEIGENER AUSSENHANDELSBETRIEB DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

DDR 102 BERLIN · ALEXANDERPLATZ
HAUS DER ELEKTROINDUSTRIE

PUBLICOM

Forța noastră — diversitatea ofertei noastre!



Într-adevăr, programul nostru de export este imens ! El cuprinde mii de produse din toate domeniile chimiei moderne de la materii prime chimice, pînă la produse finite, ca, de exemplu, medicamente moderne complexe, coloranți organici sau produse chimice fine.

Cu alte cuvinte acesta este programul de export al industriei chimice și farmaceutice cehoslovace pe care noi îl prezentăm pe piața mondială. În mod cert aici găsiți și D-voastră acel produs care vă trebuie și care corespunde cerințelor Dvs. în ceea ce privește, calitatea, prețul și termenul de livrare.

Grupele principale din programul nostru de export sînt:

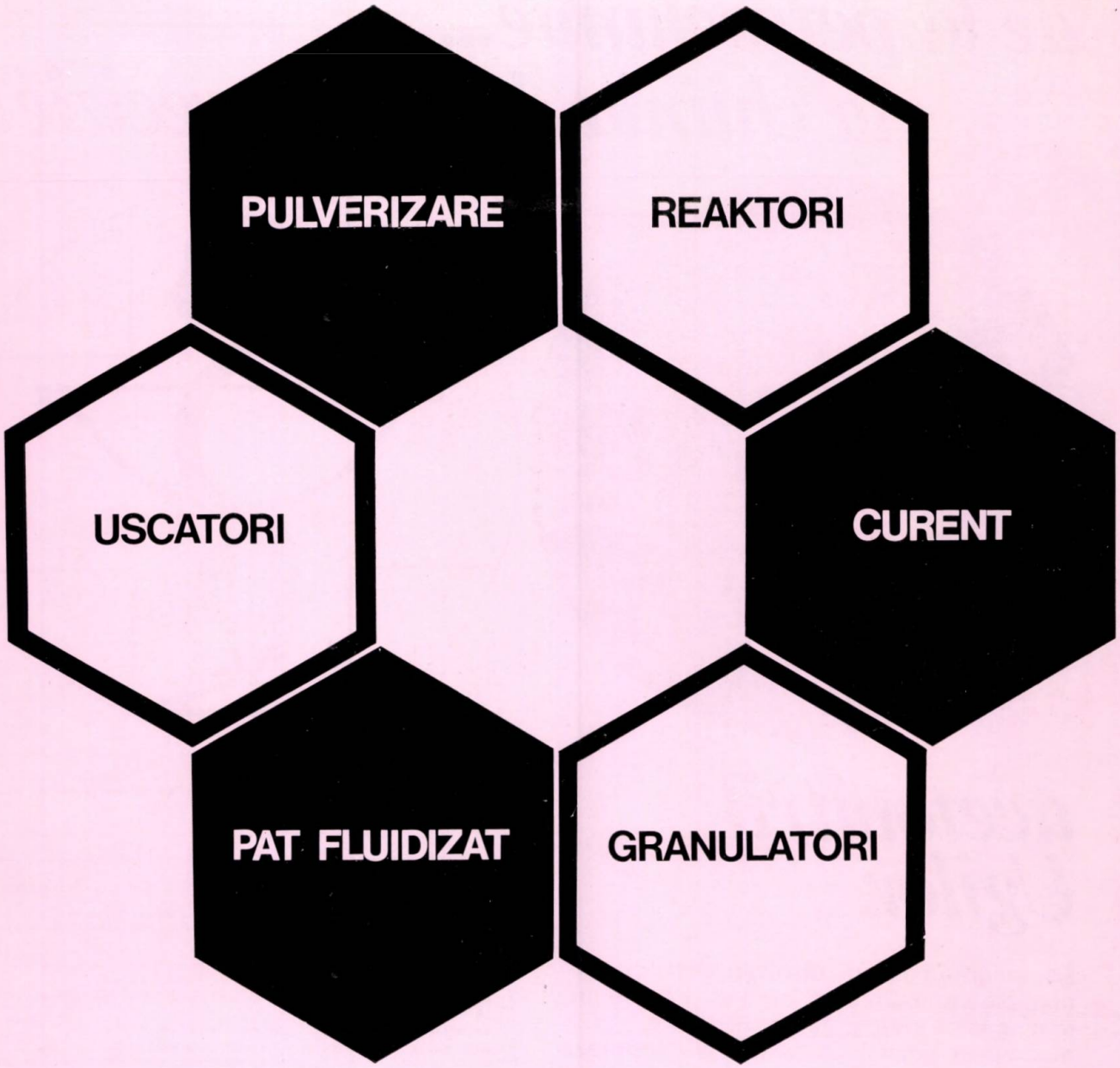
— Combustibili lichizi și uleiuri minerale
— Produse petrochimice și bituminoase
— Produse chimice anorganice și organice
— Cauciuc sintetic
— Materiale plastice
— Explozivi
— Rășini sintetice
— Solvenți și vopsele
— Pigmenți anorganici
— Auxiliari pentru industria textilă și de pielărie
— Coloranți organici și produse intermediare
— Produse chimice fine și reactivi
— Materii prime pentru industria farmaceutică și produse speciale
— Cosmetice

Anul acesta împlinim 25 de ani de activitate în comerțul exterior. Un sfert de veac de muncă pentru o viață mai bună și mai îmbelșugată pentru toți.

CHEMAPOL

CHEMAPOL AG
Kodanská 46
100 10 PRAHA 10/Cehoslovacia

PUBLICOM



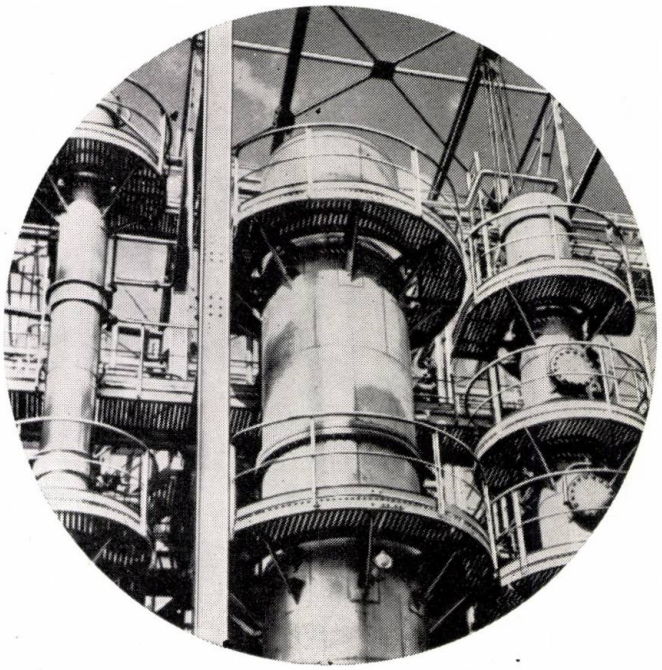
NIRO ATOMIZER

Suspended Particle Processing

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Tel.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro. Telex 15603

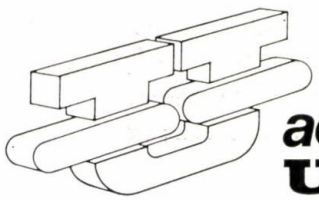
PUBLICOM

de la petrochimie... la chimia de mare precizie!



acetonitril Ugilor

Acetonitril-ul este un disolvant polar cu multiple întrebuinţări atît în petrochimie cît şi în chimia de mare precizie. El oferă numeroase posibilităţi de aplicare în sinteza organică precum şi în scopuri de separare şi purificare.
Acetonitril-ul este perfect potrivit pentru toate aceste aplicaţii. Dat fiind puritatea sa, acetonitril-ul Ugilor este în special destinat spre utilizare în industriile supuse unor norme riguroase, cum este în primul rînd industria farmaceutica.



acetonitril UGILOR

Direcţia Comerciala :
5, rue du Général-Foy - 75366 Paris - Cedex 08

Bine-voiţi a-mi trimite, fără nici un angajament din partea mea, o documentaţie privitoare la acetonitril-ul

Intreprinderea _____

Numele _____

Strada _____ N-ul _____ Tara _____

Inapoiaţi acest bon, completat în regulă, agentului din ţara Dvs sau în lipsa acestuia, la : Direction Commerciale Ugilor, 5, rue du général-Foy - 75366 Paris - Cedex 08 - France

AFRICA DE SUD - Carst & Walker Pty Ltd -130 Commissioner Street, Johannesburg, P.O. Box 5500.

ANGLIA - Kingsley & Keith (Chemicals) Ltd - Suffolk House, George Street - Croydon, CR 9 3 QL.

ARGENTINA - Francolor S.R.L. - Libertad 1325, Buenos Aires.

AUSTRALIA - Brown & Dureau Ltd - Dureau House, Kavanagh & Ireland Streets, South Melbourne, 3205 Vic., P.O. Box 24 - 38-44 Mountain Street, Sydney, 2000 N.S.W., P.O. Box 3894.

AUSTRIA - Donau Chemie Aktiengesellschaft - Am Heumarkt 10 - 1030 Viena, B.P. 30.

BELGIA - Ets V. Marcoux - 4/10 rue du Dobbelenberg, 1130 Bruxelles.

BRAZILIA - Scanbras Industrial e Commercial S.A. - Rua Marquês de Itu, 70 - 10° Andar, Caixa Postal 8178 - Sao Paulo.

DANEMARCA - Kemitura A/S - Römersgade 3, Copenhaga K.

ELVETIA - Sugro A.G. - Sevogelstrasse 21, Basel CH 4002 - Basel Postfach.

FINLANDA - Oy Sokemia AB - Mannerheimintie 9 A, Helsinki 10.

GRECIA - E.G. Rigas S.A. - 32 Marni Street, Atena 102.

ISRAEL - Manfred Gottesmann - 22, Lilienblum Street, Tel-Aviv, P.O. Box 1252.

ITALIA - Ugine Kuhlmann Chimica SpA - Via Cadorna 34, 20032 Cormano - Milano.

MEXIC - Cia Mexicana Francolor S.A. - Calle San Andres Atoto 100, Naucalpan de Juarez - Edo de Mexico - Mexico, Apartado 659.

NORVEGIA - Finn Alsing As - Dronningensgate 8, Oslo 1, P.O. Box 364.

NOUA ZELANDA - Brown & Dureau Ltd - 14 Heather Street, Parnell, Auckland 1, P.O. Box 2191.

OLANDA - Nefran-Chemie N.V. - Nijenburg 150, Buitenveldert, Amsterdam, P.O. Box 7917.

PORTUGALIA - A.F. Gouveia Lda - Avenida Infante Santo 52-1°, Lisabona, B.P. 3101.

REPUBLICA FEDERALA GERMANIA - Brenntag GmbH - Reichspräsidentenstrasse 21/25-4330, Mülheim/Ruhr - Postfach 010320.

SPANIA - Ugimica SA - Torre de Madrid, Princesa 1 - Planta 10 n° 11, Madrid 8.

SUEDIA - Aktiebolaget Trebec - Floragatan 2, S 102 45, Stockholm 5, P.O. Box 5208.

TURCIA - Pabalk Ticaret Limited Sirketi - Mesrutiyet Caddesi n° 99/1 Tarhan Han-Istanbul, P.O. Box 149, Beyoglu.

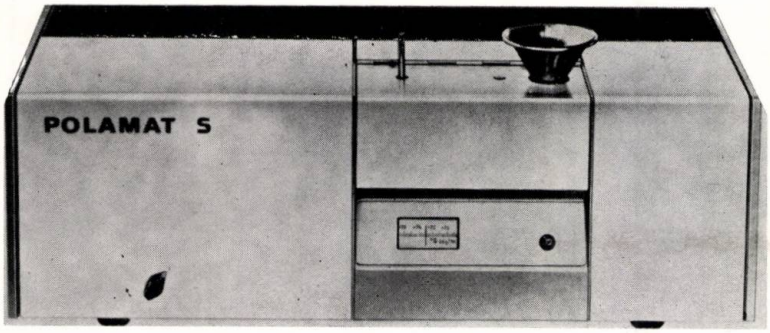
U.S.A. - Intsel Corp. - 825 Third Avenue, New York 10022 N.Y.

VENEZUELA - Ugine Kuhlmann Quimica Venezolana S.A. - Apartado de Correos, 62463 Chacao - Caracas.

YUGOSLAVIA - Marcel Levecq - 18 rue Volney - 75002 Paris - France.

psycho 78253 A

PUBLICOM



CARL ZEISS JENA

Introduceți proba—citiți valoarea de măsurare

Atît de remarcabil înaltă este viteza de reglare a valorii de măsurare a

Polarimetrelor noastre automate de rutină

Polamat A* și Polamat S*

Aceste aparate nu lucrează numai precis. Prin indicarea complect automatizată și rapidă a valorilor de măsurare, productivitatea muncii la determinări cantitative a substanțelor optice active, crește considerabil.

* = pentru determinări generale

* = pentru determinări a zahărului

VEB Carl Zeiss JENA

Deutsche Demokratische Republik

PUBLICOM

CONDUCTE DE STICLĂ SIMAX®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică pe verticală, din masa de sticlă specială, borosilicat SIMAX®. Această sticlă prezintă o rezistență chimică și mecanică mare și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale. Parametrii tehnici și posibilitățile de folosire, și anume: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C, la creșterea temperaturii și 60°C, la scăderea temperaturii, fac posibilă utilizarea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, unde se transportă fluide.

Importator: TEHNOIMPORT C.P. 110—BUCUREȘTI
ROMCHIM, Bd. Dacia 13, BUCUREȘTI

Exportator: GLASSEXPORT A.G., Liberec, Cehoslovacia

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco, Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution

ENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
PETROCHIMIE — PLOIEȘTI

combinatul petrochimic pitesti

UNICIPIUL PITEȘTI — JUDEȚUL ARGEȘ

acrilonitril

un produs cu înalte calităţi, la nivel mondial, este intens utilizat la fabricarea fibrelor sintetice şi a cauciucului nitrilic

Informații detaliate obțineți la:
COMBINATUL PETROCHIMIC-PITEȘTI
Șos. Giurgiului nr. 127, jud. Argeș
Telefon: 32.049 ● Telex: 018236; 018248
ROMÂNIA

centrala industrială de rafinării și petrochimie

PLOIEȘTI

1974 JAN 30

produce:

1974 JAN 29

PROPILENĂ PENTRU POLIMERIZARE
PROPILENĂ PENTRU SINTEZE ORGANICE
OXID DE ETILENĂ
GLICOLI ȘI POLIGLICOLI
ANHIDRIDĂ FTALICĂ
ANHIDRIDĂ MALEICĂ
FENOL
ACETONĂ
CLORURĂ DE COLINĂ
POLIETILENĂ PENTRU:
- film
- injecție
- corpuri suflate
- uz general

METIL-ETIL-CETONĂ
ETILMERCAPTAN
ACETILENĂ TEHNICĂ
BENZINĂ AUTO COR 75
BENZINĂ AUTO COR 88
BENZINĂ AUTO COR 90
BENZINĂ AUTO COR 92
BENZINĂ AUTO COR 98
BENZEN
TOLUEN

ORTOXILEN
METAXILEN
PARAXILEN
PETROL LAMPANT
COMBUSTIBIL PENTRU TURBOREACTOARE
MOTORINĂ CONG. — 5°C
MOTORINĂ CONG. — 10°C
MOTORINĂ CONG. — 15°C 2 U
ARAGAZ
COCS PETROL
COMBUSTIBIL PENTRU CALORIFER

E 1446

12

REVISTA DE CHIMIE

DECEMBRIE 1973
Vol. 24 p. 949—1028
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

TIOXIDE®

PIGMENTI ALBI PENTRU INDUSTRIE

asigură culorilor dvs. albul . . . opacitatea și . . . durabilitatea dorită. Cu acești pigmenți puteți produce cele mai bune vopsele albe și în tonuri pastel.

Tioxide International

LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON W1A 4XP · ENGLAND

240P·4A·1RM

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KOZPONT 1883

Nr. 12
DECEMBRIE
VOL. 24
1973

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREŞTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

M. FLORESCU	949—952	Cercetarea românească, sol al politicii de pace a României
★★★	953—954	Economisirea combustibilului şi a energiei electrice în industria chimică
A. RUSU, N. MERJANOV, E. WEIDENBÄCHER şi S. ŞERBAN	955—958	Un nou procedeu pentru sinteza metacrilatului de metil. I. Sinteza metacrilonitrilului
D. FĂTU şi M. COTINEANU	959—960	Studiul descompunerii termice a benzofenonazinei
N. ARSENESCU şi I. I. BĂDILESCU	961—962	Sinteza şi spectrele de absorbţie I.R. ale unor acizi γ-fenilmercaptobutirici substituiţi
M. MUSA	963—965	Cuvă pentru studiul catalizatorilor solizi la temperatură joasă, prin spectrometrie în infraroşu
D. NEGOIU şi V. FODOREANU	969—972	Porţelanul sanitar cu spodumen
P. POPOVICI-JR. şi D. VĂITEANU	973—976	Utilizarea pompelor cu piston de înaltă presiune în instalaţiile de fabricare a ureei
AL. DIMIAN şi R. MIHAIL	977—986	Modelarea reactoarelor chimice. II. Modele disimilare: Modelarea la scară diferenţială
J. C. MEAKIN	987—990	Filtrarea în laborator

CHIMIE ANALITICĂ

C. MANOLIU, B. TOMI şi F. PETRUC	991—994	Determinarea sodiului, aluminiului şi siliciului într-o sită moleculară prin spectrofotometrie de flacără în emisie şi absorbţie atomică
E. BALTĂ, P. BALTĂ şi V. PLEŞU	995—997	Metodă termometrică aplicată la dozarea SiO_2
C. SIMION şi GH. BENDESCU	998—999	Purificarea unui etalon analitic de alfa-nitronaftalină prin topire zonală
C. RIZESCU, AL. CHIRIŢĂ, V. ANDRONESCU A. LEAHU şi V. CĂNCIU	1000	Calitatea bromhidratului de scopolamină obţinut în industria de medicamente din România
GH. BALICA şi A. VĂRZARU	1001—1002	Noi utilizări analitice a unor derivaţi ai oxinei. II. Contribuţii la identificarea prin cromatografia pe hîrtie a azotiţilor din apele industriale
S. SÎRBU şi P. POPOVICI	1003—1006	Cromatograf de gaze cu funcţionare după program

CRONICĂ
966

PROGRESE ÎN CHIMIE
1007

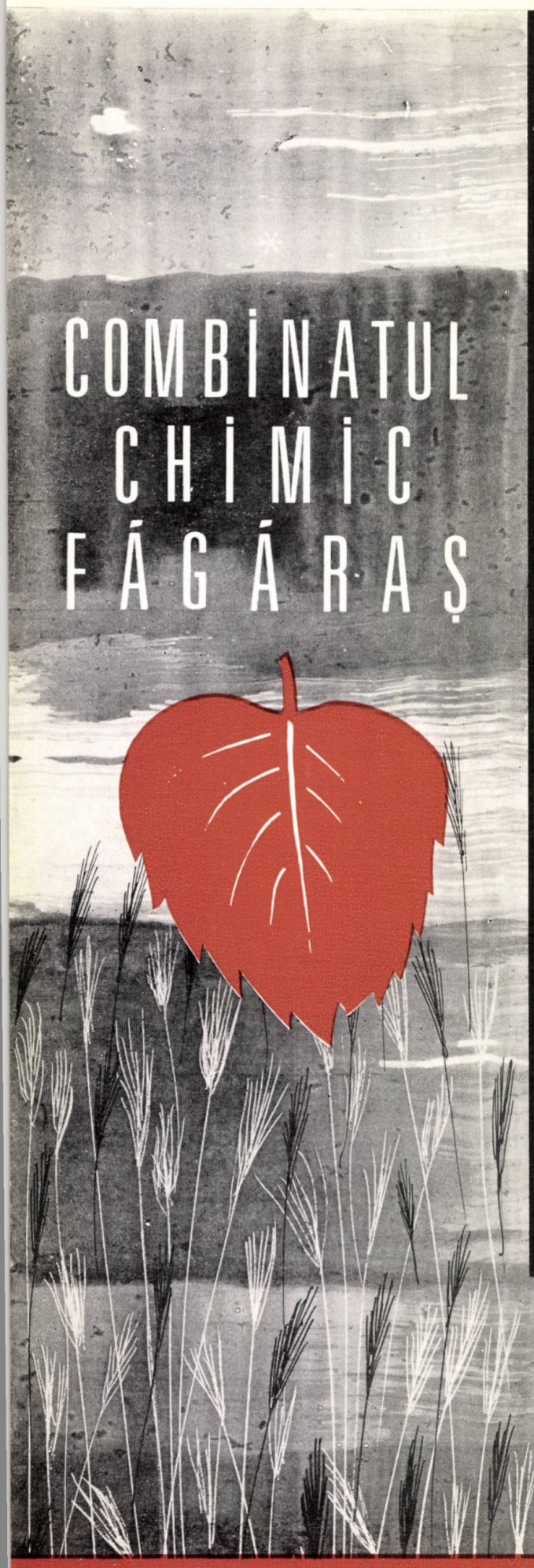
AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
1009—1015

DOCUMENTARE
1016—1019

RECENZII
965

INDEX ALFABETIC PE AUTORI
1019—1020

INDEX ALFABETIC DE MATERII ŞI NOŢIUNI PE ANUL 1973
1021—1028



COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAȘ

centrala industrială de îngrășăminte chimice

realizează prin unitățile sale produse de calitate care asigură o productivitate înaltă în agricultură

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAȘ	Oraș Făgăraș	Județul Brașov
COMBINATUL CHIMIC VICTORIA	Oraș Victoria	Județul Brașov
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE TÎRGU MUREȘ	Municipiul Tîrgu Mureș	Județul Mureș
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE TURNU MĂGURELE	Municipiul Turnu Măgurele	Județul Teleorman
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE PIATRA NEAMȚ	Comuna Roznov	Județul Neamț
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE SLOBOZIA	Oraș Slobozia	Județul Ialomița
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE ARAD	Municipiul Arad	Județul Arad
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE VALEA CĂLUGĂREASCĂ	Comuna Valea Călugărească	Județul Prahova
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI	Comuna suburbană Năvodari Municipiul Constanța	Județul Constanța
COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA	Comuna Işalnița	Județul Dolj

CONTENTS

M. FLORESCU
The Romanian Research as a Peace Messenger of Romania 949

Editorial 953

A. RUSU, N. MERJANOV, E. WEIDENBÄCHER S. ŞERBAN
A New Technique for the Synthesis of Methyl Metacrylate. I. The Synthesis of Metacrylonitrile 955

D. FĂTU, M. COTINEANU
A Study of the Thermal Decomposition of Benzophenonazine 959

N. ARSENESCU, I. I. BĂDILESCU
The Synthesis and I. R. Absorption Spectra of Some Substituted γ-Phenyl Mercaptobutyric Acids 961

M. MUSA
A Vat for Studying the Solid Catalysts at Low Temperature by Infrared Spectrometry 963

D. NEGOIU, V. FODOREANU
The Sanitary Porcelain with Spodumen 969

P. POPOVICI-JR., D. VĂITEANU
The Use of High-Pressure Piston Pumps in Urea Plants 973

AL. DIMIAN, R. MIHAIL
The Chemical Reactor Modelling. II. Dissimilar Models: the Differential Scaling Method 977

J. C. MEAKIN
The Filtration in Laboratory.... 987

ANALYTICAL CHEMISTRY

C. MANOLIU, B. TOMI, F. PETRUC
Determination of Sodium, Aluminium and Silicium in a Molecular Sieve by Flame Spectrophotometry in Emission and Atomic Absorption 991

E. BALTĂ, P. BALTĂ, V. PLEŞU
A Thermometric Method Applied to SiO_2 Determination..... 995

C. SIMION, GH. BENDESCU
The Purification of an Analytical Etalon of Alpha-Nitronaphtalene by Zonal Melting 998

C. RIZESCU, AL. CHIRIŢĂ, V. ANDRONESCU, A. LEAHU, V. CÂNCIU
The Quality of Scopolamine Bromehydrate Obtained in the Medicament Industry of Romania 1000

GH. BALICA, A. VĂRZARU
New Analytical Uses of Some Oxine Derivates. II. Contributions to the Identification by Paper Chromatography of Nitrites in Industrial Waters.. 1001

S. SÎRBU, P. POPOVICI
A Gas Chromatograph with Programme Working 1003

A. Rusu, N. Merjanov, E. Weidenbächer, S. Serban: **A New Technique for the Synthesis of Methyl Metacrylate. I. The Synthesis of Metacrylonitrile**

The paper presents a technique for obtaining methyl metacrylate from isobutylene. The first part deals with the synthesis of metacrylonitrile by catalytical amoxidation of isobutene on a specific catalyst. The paper contains some data concerning the synthesis technology as well as the influence of the variables of the process on the activity of the catalyst.
On the basis of the experiments carried out there has been worked out the technological process of a pilot plant in which experimental works for the synthesis of metacrylonitrile of a concentration suitable for utilization in the next stage have been carried out.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 955
D.C. 547.339..211

D. Fătu, M. Cătineanu: **A Study of the Thermal Decomposition of Benzophenonazine**

The decomposition of benzophenonazine under non-isothermic conditions has been studied by applying the thermic differential analysis and the thermogravimetric methods. The data obtained show for the melting heat a value of 2.7 kcal/mol and for the activation energy of the thermal decomposition process 12.9 kcal/mol.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 959
D.C. 543.227;547.6..316

D. Negoiu, V. Fodoreanu: **The Sanitary Porcelain with Spodumen**

The paper presents a ceramic mass of a new type developed by the authors for preparing the sanitary porcelain by using the „spodumen" mineral ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$). The phase diagrams of the system used are discussed.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 969
D.C. 615.464:666.5

P. Popovici Jr., D. Văiteanu: **The Use of High-Pressure Piston Pumps in Urea Plants**

The paper gives the specialists working in the mechanical-energetic field of urea plants some information concerning several problems occurred in recent years in the field of high-pressure piston pumps for ammonia and ammonium carbamate. Some aspects from the experience of the authors in this field are included.
Some output problems of these pumps as well as their technical and economic efficiency are discussed and compared with those of centrifugal pumps. The present trends and prospects of some critical subunits as concerns the exploitation and maintenance are also dealt with.
The synchronous water injection is discussed from the viewpoint of its utility and the results obtained from the application are also presented.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 973
D.C. 661.717.5:621.65

Al. Dimian, R. Mihail: **The Chemical Reactor Modelling. II. Dissimilar Models: the Differential Scaling Method**

One presents a rigorous mathematical analysis for the modelling of a plug flow reactor in which an homogenous reaction takes place. It is attempted to achieve a partial similitude situation which could keep the chemical peculiarities of the process so as to render possible a direct extrapolation of the results between a model and an industrial reactor. There has been used to this end the differential scaling method which consists in the application of invariance conditions to the differential equations which describe the chemical process and help finding some direct relations between the two geometrically dissimilar reactors.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 977
D.C. 66.023.001.57

C. Manoliu, B. Tomi, F. Petruc: **Determination of Sodium, Aluminium and Silicium in a Molecular Sieve by Flame Spectrophotometry in Emission and Atomic Absorption**

The paper presents the determination of the components of a molecular sieve of 4 Å, Na, Al and Si by using all the possibilities of a flame spectrophotometer SP 90 A UNICAM.
Na is determined on a separate test in emission in air-acetylene flame. Si and Al are determined simultaneously on another test by atomic absorption by using the nitrogen protoxide — acetylene flame. The calibration curves are calculated by the method of smallest squares. The reciprocal influences of the sieve components have been checked and the Al and Si have been found not to influence each other. Nor did the Na hinder their determinations. The results have been checked by gravimetric determinations. The method is easy, rapid and fairly accurate. Especially the Si determination is very simple.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 991
D.C. 543.422/.423:546.33;546.28:546.621

E. Baltă, P. Baltă, V. Pleşu: **A Thermometric Method Applied to SiO_2 Determination**

One presents a rapid determination method of silicium dioxide based on its transformation into hexafluosilicic acid by disintegration with fluorhydric acid and measurement of the thermic effect of the reaction between the hexafluosilicic acid and potassium chloride by means of a thermistor termometer. The installation used produced in the laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry from the IPS is simple and allows to measure precisely the resulting thermic effect. The determination method is accurate and the time alloted to an analysis does not exceed 2 hours.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 995
D.C. 543.226:546..283—31

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Румынское исследование, посланник мира Румынии 949

Передавая статья 953

А. РУСУ, Н. МЕРЖАНОВ, ВАЙДЕН БЕКЕР, С. ШЕРБАН

Новый способ по синтезу метилового метакрилата. I. Синтез метакрилонитрила..... 955

Д. ФЭТУ, М. КОТИНЯНУ

Изучение термического распада бензофеноназина 959

Н. АРСЕНЕСКУ, И. И. БЭДИЛЕСКУ

Синтез и И. К. спектры поглощения кислот γ-фенилмеркаптобутировых замещенных 961

М. МУСА

Ванна для изучения твердых катализаторов при низкой температуре, путем И. К. спектрометрии 963

Д. НЕГОЮ, В. ФОДОРЯНУ

Санитарнвй фарфор со сподуменом 969

П. ПОПОВИЧ-ЖР, Д. ВЭЙТЯНУ

Применение поршневых насосов высокого давления в установках по производству мочевины.. 973

АЛ. ДИМИАН, Р. МИХАИЛ

Моделирование химических реакторов. II. Модели диссимиляции: Моделирование по дифференциальной шкале 977

Ж. К. МЯКИН

Фильтрование в лаборатории 987

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. МАНОЛИУ, Б. ТОМИ, Ф. ПЕТРУК

Определение натрия, алюминия и силиция в молекулярном сите путем пламенной спектрофотометрии в выделении и атомной абсорбции 991

Е. БАЛТЭ, П. БАЛТЭ, В. ПЛЕШУ

Термометрический метод применяемый при дозировании SiO_2 995

К. СИМИОН, Г. БЕНДЕСКУ

Очистка аналитического эталона альфа-нитронафталина путем зонального топления 998

К. РИЗЕСКУ, АЛ. КИРИЦЭ, В. АНДРОНЕСКУ, А. ЛЯХУ, В. КЭНГУ

Качество скополаминового бромгидрата полученного в промышленности медикаментов в Румынии 1000

Г. БАЛИКА, А. ВЭРЗАРУ

Новые аналитические применения ряда производных оксина. II. К вопросу идентифицирования путем хроматографии на бумаге азотитов из промышленной воды 1001

С. СЫРБУ, П. ПОПОВИЧ

Газовый хроматограф с программированным действием 1003

А. Русу, Н. Мержанов, Е. Вайденбекер, С. Шербан: **Новый способ по синтезу метилового метькрилата. I. Синтез метакрилонитрила.**

В статье относятся к способу получения метилового метакрилата из изобутилена. В первой части обсуждается синтез метакрилонитрила путем каталитического амоксидирования изобутена на специфическом катализаторе. В работе содержатся данные по технологии синтеза, а также по влиянию переменных процесса на работу катализатора.
На основание проведенных испытаний составили технологическую схему испытательной установки в которой провели экспериментальные работы по синтезу метакрилонитрила с концентрацией которую можно применять в последующей фазе.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 955
Д.К.547.339.211

Д. Фэту, М. Котиняну: **Изучение термического распада бензофеноназина.**

Изучали распад бензофеноназина в неизотермных условиях применяя методы термодифференциального и термогравиметрического анализов.
Полученные данные указывают для теплоты плавления величину в 2,7 ккал/мол и для активационной энергии процесса термического распада 12,9 ккал/мол.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 959
Д.К. 543.227:547.6.316

Д. Негою, В. Фодоряну: **Санитарный фарфор со сподуменом.**

В работе описывается керамическая масса нового типа, реализованная авторами для приготовления санитарного фарфора, употребляя минерал «сподумен» ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$). Обсуждаются фазовые диаграммы применяемой системы.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 969
Д.К. 615.464:666.5

П. Попович-Жр, Д. Вэйтяну: **Применение поршневых насосов высокого давления в установках по производству мочевины.**

Статья информирует специалистов из механо-энергетического сектора мочевинных заводов относительно ряда вопросов нового характера появившихся за последние годы в области поршневых насосов высокого давления для аммиака и амониевого карбамата, сообщая одновременно опыт авторов в этой области. Обсуждаются вопросы коэффициента полезного действия этих насосов по сравнению с центробежными насосами и их техникоэкономическая эффективность, а также актуальные тенденции и перспективы ряда критических подансаблей в отношение эксплуатаций и ухода. Обсуждается синкронное впрыскивание водой, с точки зрения необходимости, а также и результаты получаемые в случае их применения.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 973
Д.К. 661.717.5:621.65

Ал. Димиан, Р. Михаил: **Моделирование химических реакторов. II. Модели диссимиляции: Моделирование по дифференциальной шкале.**

Приводится точная математическая разработка моделирования, химического реактора с перемещением для гомогенных реакции в газообразной фазе. Преследуется достижение положения частичного сходства, которое сохраняло бы химическую специфику процесса, таким образом что быможно было бы провести прямую экстраполяцию результатов между реактором, моделью и промышленным реактором. С этой целью применяется метод моделирования по дифференциальной шкале который состоит в применении условии инвариантности дифференциальных уравнений которые описывают химический процесс и которые ведут к нахождению ряда прямых отношений между двумя геометрически неодинаковых реакторов.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 977
Д.К. 66.023.001.57

К. Манолиу, Б. Томи, Ф. Петрук: **Определение натрия, алюминия и силиция в молекулярном сите путем пламенной спектрофотометрии в выделении и атомной абсорбции.**

В работе приводится определение компонентов молекулярного сита в 4 Å, Na, AI и Si применяя все возможности пламенного спектрометра SP 90 A УНИКАМ.
Na определяют на отдельной пробе в пламенном выделении воздух-ацетилен. Si и AI определяются одновременно на другой пробе, путем атомной абсрбции применяя пламя азотного протоксида-ацетилен. Калиброванные кривые расчитаны методом самых малых квадратов. Проверили взаимные влияния компонентов сита, констатируя что AI и Si не поддаются взаимному влиянию, также Na не мешает их определению. Результаты были проверены путем гравиметрических определений. Метод этот удобен, быстр и довольно точен. В особенности определение Si очень простое.

Rev. Chim. **24**, 1973 nr. 12, p. 991
Д.К. 543.422/.423:546.33:546.28:546.621

Е. Балтэ, П. Балтэ, В. Плешу: **Термометрический метод применяемый при дозировании SiO_2**

Приводится скоростной метод дозировки двуокиси силиция, основанного на его превращение в гексафторсилициловую кислоту путем разложения фтористоводородной кислотой и измерение термического эффекта реакции между гексафторсилициловой кислотой и хлоридом натрия, при помощи термометра с термисторами. Применяемая установка, реализованная авторами несложна и дает возможность измерять с точностью получаемый термический результат. Метод дозировки точен, а продолжительность одного анализа не превышает 2 часов.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 995
Д.К. 543.226:546,284—31

INHALT

M. FLORESCU
Rumänische Forschung, Sendbote der Friedenspolitik Rumäniens 949

Leitartikel 953

A. RUSU, N. MERJANOV,
E. WEIDENBÄCHER, S. ŞERBAN
Neues Verfahren für die Synthese des Methylmetakrylats. I. Synthese des Metakrylnitrils 955

D. FĂTU, M. COTINEANU
Untersuchung der Wärmezersetzung des Benzophenonazins 959

N. ARSENESCU, I. I. BĂDILESCU
Synthese und IR-Absorbtionsspektren einiger substituierten γ-Phenyl-Merkaptobutyrsäuren 961

M. MUSA
Küvette für die Untersuchung der festen Katalysatoren bei niedriger Temperatur durch IR-Spektrometrie 963

D. NEGOIU, V. FODOREANU
Sanitätstechnisches Prozellan mit Spodumen 969

P. POPOVICI JR., D. VĂITEANU
Verwendung der Hochdruck-Kolbenpumpen in den Anlagen für Harnstoffherstellung 973

AL. DIMIAN, R. MIHAIL
Modellierung der chemischen Reaktoren. II. Dissimilationsmodelle: Modellierung im Differentialmasstab 977

J. C. MEAKIN
Filtration im Laboratorium 987

ANALYTISCHE CHEMIE

C. MANOLIU, B. TOMI, F. PETRUC
Nachweis des Natriums, Aluminiums und Siliziums in einem Molekularsieb durch Flammenspektrophotometrie in Emission und atomarer Absorbtion 991

E. BALTĂ, P. BALTĂ, V. PLEŞU
Für die Dosierung des SiO_2 angewandte thermometrische Methode 995

C. SIMION, GH. BENDESCU
Reinigung eines analytischen Probekörpers von Alpha-Nitronaphtalin durch zonale Schmelzung 998

C. RIZESCU, AL. CHIRIŢĂ,
V. ANDRONESCU, A. LEAHU, V. CĂNCIU
Qualität des, in der Arzneimittelindustrie Rumäniens erzielten Skopolamin-Bromhydrats 1000

GH. BALICA, A. VĂRZARU
Neue analytische Anwendungen einiger Oxinderivate. II. Beiträge zum Nachweis der Nitrite im Industriewasser durch Papierchromatographie 1001

S. SÎRBU, P. POPOVICI
Gaschromatographie mit Programmsteuerung 1003

A. Rusu, N. Merjanov, E. Weidenbächer, S. Şerban: **Neues Verfahren für die Synthese des Methylmetakrylats. I. Synthese des Metakrylnitrils**

Die Verfasser beschreiben ein Verfahren zur Gewinnung des Methylmetakrylats aus Isobutylen. Im ersten Teil wird die Synthese des Metakrylnitrils durch katalytische Amoxydation des Isobutens auf einem spezifischen Katalysator behandelt. Die Arbeit umfasst Daten in bezug auf die Synthesetechnologie und den Einfluss der Prozessvariablen auf die Wirkungsweise des Katalysators. Aufgrund der unternommenen Versuche wurde ein technologisches Schema einer Versuchsanlage entwickelt und Experimentalarbeiten im Hinblick auf die Synthese des Metakrylnitrils unternommen, das eine entsprechende Konzentration für die Verwendung in der nächstfolgenden Phase aufweisen soll.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 955
D.K. 547.339.211

D. Fătu, M. Cotineanu: **Untersuchung der Wärmezersetzung des Benzophenonazins**

Es wurde die Zersetzung des Benzophenonazins unter nichtisothermen Bedingungen untersucht. Zu diesem Zweck wurden Methoden der thermogravimetrischen und Differentialanalyse angewandt. Die erzielten Daten ergeben für die Schmelztemperatur einen Wert von 2,7 kcal/mol und für die Aktivierungsenergie des Prozesses der Wärmezersetzung 12,9 kcal/mol.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 959
D.K. 543.227:547.631.6

D. Negoiu, V. Fodereanu: **Sanitätstechnisches Porzellan mit Spodumen**

Es wird eine neuartige, von den Verfassern entwickelte Keramikmasse für die Herstellung von sanitätstechnischem Prozellan dargelegt. Bei der Bereitung wurde der mineralische Stoff „Spodumen" ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) verwendet. Die Phasendiagramme des angewandten Systems werden erörtert.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 969
D.K. 615.464:666.5

P. Popovici, Jr., D. Văiteanu: **Verwendung der Hochdruck-Kolbenpumpen in den Anlagen für Harnstoffherstellung**

Spezialisten des mechanisch-energetischen Sektors der Harnstoffabriken finden in dieser Arbeit Hinweise auf die, in den letzten Jahren erschienenen Neuheiten im Bereich der Hochdruck-Kolbenpumpen für Ammoniak und Ammoniumkarbamat. Gleichzeitig teilen die Verfasser Einzelheiten aus ihrer Erfahrung auf diesem Gebiet mit. Erörtert werden Probleme des Leistungsgrads dieser Pumpen im Vergleich zu den Kreiselpumpen sowie ihres technischen und wirtschaftlichen Nutzens. Ferner werden kritische Fragen des Betriebs und der Wartung erörtert. Die synchrone Wassereinspritzung wird vom Standpunkt ihrer Nützlichkeit behandelt und die, bei ihrer Anwendung erzielten Ergebnisse dargelegt.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 973
D.K. 661.717.5:621.65

Al. Dimian, R. Mihail: **Modellierung der chemischen Reaktoren. II. Dissimilationsmodelle: Modellierung im Differentialmasstab**

Es wird die genaue mathematische Behandlung für die Modellierung eines chemischen Reaktors mit einer Verschiebung auf homogene Reaktionen in der Gasphase dargelegt. Verfolgt wird die Realisierung einer teilweisen Ähnlichkeitslage, die das chemische Spezifikum des Prozesses bewahrt, damit eine unmittelbare Extrapolation der Ergebnisse zwischen einem Modellreaktor und einem Industriereaktor durchgeführt werden kann. Zu diesem Zweck wird die Methode der Modellierung im Differentialmasstab angewandt. Sie besteht in der Anwendung der Invariabilitätsbedingungen der Differentialgleichungen, die den chemischen Prozess beschreiben und die zur Auffindung direkter Beziehungen zwischen den beiden, geometrisch ungleichen Reaktoren führen.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 977
DK.. 66.023.001.57

C. Manoliu, B. Tomi. F. Petruc: **Nachweis des Natriums, Aluminiums und Siliziums in inem Molekularsieb durch Flammenspektrophtometrie in Emission und atomarer Absorbtion e**

Die Verfasser bestimmten die Bestandteile eines Molekularsiebs von 4Å ,Na, Al und Si, durch die Auswertung aller Möglichkeiten, die sich durch den Einsatz eines Flammenspektrophotometers SP 90 A UNICAM ergeben. Das Na wird in einer gesonderten Probe durch Flammenemission Luft-Azetylen nachgewiesen. Si und Al werden gleichzeitig, in einer anderen Probe, durch atomare Absorbtion mit Hilfe einer Flamme aus Stickstoffprotoxyd-Azetylen bestimmt. Die Eichungskurven werden durch die Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Es wurde der gegenseitige Einfluss der Siebbestandteile überprüft und festgestellt, dass Al und Si sich gegenseitig nicht beeinflussen und das Na ihren Nachweis nicht behindert. Die Ergebnisse wurden durch gravimetrische Bestimmngen bestätigt. Die Methode ist einfach, rasch und genügend genau. Besonders einfach ist der Nachweis des Siliziums.

Rev. Chim, **24**, 1973, nr. 12 p.991
DK 543.422/.423:546.33:546.28:546.621

E. Baltă, P. Baltă, V. Pleşu: **Für die Dosierung des SiO_2 angewandte thermometrische Methode**

Es wird ein Schnellverfahren für die Dosierung des Siliziumbioxyds dargelegt, das auf dessen Umwandlung in Hexafluorsilikatsäure durch Aufspaltung mit Fluorwasserstoffsäure und der Messung des thermischen Effekts der Reaktion zwischen Hexafluorsilikatsäure und Kaliumchlorid mit Hilfe eines Thermistorthermometers beruht. Die verwendete Anlage wurde im Laboratorium für anorganische und analytische Chemie des Polytechnischen Instituts in Bukarest entwickelt. Sie ist einfach und ermöglicht eine genaue Messung des thermischen Effekts. Die präzise Dosierungsmethode gestattet die Durchführung der Analyse in weniger als zwei Stunden.

Rev. Chim. **24**, nr. 12, 1973, p. 995
D.K. 543.226:546.284—31

SOMMAIRE

M. FLORESCU

La recherche roumaine en tant que messager de paix de la Roumaine 949

Editorial 953

A. RUSU, N. MERJANOV, E. WEIDENBÄCHER, S. ŞERBAN

Un nouveau procédé pour la synthèse du métacrylate de méthyl. I. La synthèse du métacrylonitrile 955

D. FĂTU, M. COTINEANU

Etude sur la décomposition thermique de la benzophénonazine 959

N. ARSENESCU, I. I. BĂDILESCU

La synthèse et les spectres d'absorption en I. R. de certains acides γ-phényl mercaptobutyriques substitués 961

M. MUSA

Cuve pour l'étude des catalyseurs solides à basse température par spectrométrie en infrarouge 963

D. NEGOIU, V. FODOREANU

La porcelaine sanitaire à spodumène 969

P. POPOVICI JR., D. VĂITEANU

L'utilisation des pompes à piston de haute pression dans les installations de fabrication de l'urée..... 973

AL. DIMIAN, R. MIHAIL

Le modelage des réacteurs chimiques. II. Modèles dissimilaires; le modelage à échelle différentielle 977

J. C. MEAKIN

Le filtrage au laboratoire 987

CHIMIE ANALYTIQUE

C. MANOLIU, B. TOMI, F. PETRUC

La détermination du sodium, de l'aluminium et du silicium dans un tamis moléculaire par spectrophotométrie à flamme en émission et par absorption atomique 991

E. BALTĂ, P. BALTĂ, V. PLEŞU

Méthode thermométrique appliquée au dosage du SiO_2 995

C. SIMION, GH. BENDESCU

La purification d'un étalon analytique d'alpha-nitronaphtalène par fusion zonale 998

C. RIZESCU, AL. CHIRIŢĂ, V. ANDRONESCU, A. LEAHU, V. CĂNCIU

La qualité du bromhydrate de scopolamine obtenu dans l'industrie des médicaments en Roumanie 1000

GH. BALICA, A. VĂRZARU

Nouvelles utilisations analytiques de certains dérivés de l'oxyne. II. Contributions à l'identification par chromatographie sur papier des azotites des eaux industrielles 1001

S. SÎRBU, P. POPOVICI

Chromatographe à gaz à fonctionnement sur programme 1003

A. Rusu, N. Merjanov, E. Weidenbächer, S. Şerban: **Un nouveau procédé pour la synthèse du métacrylate de méthyl. I. La synthèse du métacrylonitrile**

L'article porte sur un procédé pour l'obtention du métacrylate de méthyl à partir de l'isobutylène. La première partie discute la synthèse du métacrylonitrile par amoxydation catalytique de l'isobutène sur un catalyseur spécifique. L'article contient des données sur la technologie de la synthèse, ainsi que sur l'influence des variables du processus sur l'activité du catalyseur.
Sur la base des expériences effectuées, on a élaboré le schéma technologique d'une installation pilote où des travaux expérimentaux concernant la synthèse du métacrylonitrile d'une concentration susceptible d'être utilisée durant la phase suivante ont été exécutés.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 955
C.D. 547.339.211

D. Fătu, M. Cătineanu: **Etude sur la décomposition thermique de la benzophénonazine**

La décomposition de la benzophénonazine dans des conditions non-isothermes a été étudiée en appliquant les méthodes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique. Les données obtenues indiquent pour la chaleur de fusion une valeur de 2,7 kcal/mol et pour l'énergie d'activation du processus de décomposition thermique 12,9 kcal/mol.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 959
C.D. 543.227:547.6.316

D. Negoiu, V. Fodoreanu: **La porcelaine sanitaire à spodumène**

On présente une masse céramique d'un type nouveau, réalisée par les auteurs pour préparer la porcelaine sanitaire, en utilisant le minéral "spodumène" ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$). On discute les diagrammes de phase du système utilisé.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 969
C.D. 615.464:666.5

P. Popovici Jr., D. Văiteanu: **L'utilisation des pompes à piston de haute pression dans les installations de fabrication de l'urée**

L'article informe les spécialistes du secteur mécano-énergétique des fabriques d'urée sur certains problèmes d'un caractère nouveau, parus ces dernières années dans le domaine des pompes à piston de haute pression pour l'ammoniac et le carbamate d'ammonium en présentant aussi certains aspects de l'expérience des auteurs dans ce domaine.
On discute des problèmes ayant trait au rendement de ces pompes que l'on compare aux pompes centrifuges et à leur efficience technique et économique, ainsi que les tendances et les perspectives actuelles de certains sous-ensembles critiques en ce qui concerne l'exploitation et l'entretien.
On discute l'injection synchrone à eau du point de vue de son utilité, ainsi que les résultats obtenus en cas d'application.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 973
C.D. 761.717.5:621,65

Al. Dimian, R. Mihail: **Le modelage des réacteurs chimiques. II. Modèles dissimilaires; le modelage à échelle différentielle**

On présente l'analyse mathématique rigoureuse du modelage d'un réacteur chimique à déplacement pour réactions homogènes en phase gazeuse. On poursuit la réalisation d'une situation de similitude partielle qui conserve le spécifique chimique du processus, de sorte que l'on puisse faire une extrapolation directe des résultats entre un réacteur modèle et un réacteur industriel. A cet effet, on utilise la méthode du modelage à échelle différentielle qui consiste en l'application des conditions d'invariance aux équations différentielles qui décrivent le processus chimique et qui conduisent à la découverte de relations directes entre les deux réacteurs géométriquement non similaires.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 977
C.D. 66.023,001.57

C. Manoliu, B. Tomi, F. Petruc: **La détermination du sodium, de l'aluminium et du silicium dans un tamis moléculaire par spectrophotométrie à flamme en émission et par absorption atomique**

L'article présente la détermination des composants d'un tamis moléculaire de 4 Å, Na, Al et Si, en utilisant toutes les possibilités d'un spectrophotomètre à flamme SP 90 A UNICAM. Le Na est déterminé sur une épreuve à part en émission en flamme d'air — acétylène. Le Si et l'Al sont déterminés simultanément sur une autre épreuve, par absorption atomique, en utilisant la flamme de protoxyde d'azote — acétylène. Les courbes de calibrage sont calculées par la méthode des moindres carrés. On a vérifié les influences réciproques des composants du tamis et on a constaté que l'Al et le Si ne s'influencent pas réciproquement et que le Na ne gêne pas leur détermination. Les résultats ont été vérifiés par des déterminations gravimétriques. La méthode est commode, rapide et suffisamment précise. Tout particulièrement la détermination du Si est très simple.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 991
C.D. 543.422/.423:546.33:546.28:546.621

E. Baltă, P. Baltă, V. Pleşu: **Méthode thermométrique appliquée au dosage du SiO_2**

On présente une méthode rapide pour le dosage du bioxyde de silicium, basée sur la transformation de celui-ci en acide hexafluosilicique par désagrégation à acide fluorhydrique et le mesurage de l'effet thermique de la réaction entre l'acide hexafluosilicique et le chlorure de potassium à l'aide d'un thermomètre à thermistors. L'installation utilisée, réalisée dans le cadre du laboratoire de Chimie inorganique et analytique de l'IPS est simple et permet de mesurer avec précision l'effet thermique résulté. La méthode de dosage est précise et le temps affecté à une analyse ne dépasse pas 2 heures.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 12, p. 995
C.D. 543.226:546.284—31

Cercetarea românească, sol al politicii de pace a României

MIHAIL FLORESCU
Ministrul Industriei Chimice

În virtutea tradiției create de atîtea precedente, fiecare călătorie peste hotare a tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU și a tovarășei ELENA CEAUȘESCU este urmărită de cetățenii patriei noastre cu acea vibrație umană și mîndrie legitimă care decurge din convingerea că acolo, departe, este slujită o cauză proprie fiecăruia — promovarea intereselor fundamentale ale poporului român și, implicit, aspirațiile de mai bine, de pace și înțelegere ale tuturor popoarelor. Se poate spune cu tot temeiul că prin aceste atribute s-a distins și călătoria întreprinsă de tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU împreună cu tovarășa ELENA CEAUȘESCU în Statele Unite, la invitația președintelui RICHARD NIXON și a soției sale, doamna PATRICIA NIXON.

Această vizită s-a înscris în contextul întregii politici externe a României, care, militînd neobosit pentru continua întărire a legăturilor multilaterale de prietenie și alianță cu țările socialiste, acționează în același timp în direcția dezvoltării relațiilor cu toate statele lumii, indiferent de orînduire socială, în spiritul coexistenței pașnice, al cerințelor destinderii și progresului general în lumea de azi. Expresie a relațiilor de prietenie și colaborare statornicite între țările și popoarele noastre, vizita în S.U.A. s-a încheiat cu rezultate deosebit de satisfăcătoare pentru dezvoltarea, în continuare, a acestor raporturi, înscriindu-se, totodată, ca o amplă contribuție la cauza generală a păcii și colaborării internaționale.

Caracterul fructuos al unor raporturi de colaborare întemeiate pe respectul riguros al egalității în drepturi este evidențiat și de însăși evoluția relațiilor româno-americane, care, în ultimii ani, au înregistrat un curs favorabil ascendent pe toate planurile — economic, științific, cultural, politic și în alte domenii. S-a vădit astfel, o dată mai mult, că relațiile de coexistență pașnică nu pot și nu trebuie să fie concepute într-un mod static, pasiv, ci ca o politică activă, dinamică, de strîngere a legăturilor de colaborare, de stimulare continuă a conlucrării, înțelegerii și apropierii între popoare.

Pe plan științific, evenimentul central al vizitei l-a constituit acordarea Diplomei de membru de onoare al Institutului american al chimiștilor, tovarășei doctor inginer ELENA CEAUȘESCU. Ceremonia acordării acestei deosebite distincții a avut loc la Academia Națională de Științe din S.U.A.

Tovarășa ELENA CEAUȘESCU a fost salutată de președintele Academiei Naționale de Științe, PHILIP HANDLER. Deschizînd ceremonia, la care a participat un mare număr de cunoscute personalități din diferite state ale S.U.A., vorbitorul a spus:

« Am făcut anul trecut o vizită în România. Am cunoscut activitatea științifică care se desfășoară în țara dumneavoastră. Am rămas cu cele mai bune impresii. Prilejul de față, de a saluta pe un remarcabil om de știință al acestei țări, ne bucură pe noi toți ».

Această apreciere are la bază importante realizări în decursul anilor de activitate ca cercetător și conducător în ICECHIM.

Cercetările realizate sub conducerea directă a tovarășei dr.ing. ELENA CEAUȘESCU în domeniul polimerizării stereospecifice a izoprenului, a stabilirii unor metode de purificare a monomerilor și solvenților utilizați la obținerea de compuși macromoleculari prin diferite sisteme de polimerizare stereospecifică și în emulsie, prin policondensare, cît și studii referitoare la caracterizarea polimerilor prin metode moderne de analiză, au găsit numeroase aplicări în industrie și cercetare.

Lucrările efectuate în domeniul sintezei polimerilor prezintă un deosebit interes, deoarece, într-un viitor apropiat, o parte din elastomerii studiați, cu proprietăți superioare, înlocuitori de cauciuc natural, vor fi realizați în industrie, lărgind astfel gama de cauciucuri sintetice produse în țară.

Sînt de remarcat, de asemenea, studiile și cercetările în domeniul sintetizării unor plastifianți, care intră în componența compoundurilor de PVC. Apariția compușilor macromoleculari au determinat elaborarea și perfecționarea metodelor de analiză specifică, care pot pune în evidență macro- și microstructura

polimerilor, în vederea stabilirii unor relații între structura și proprietățile acestora și, deci, de a prevedea domeniile de utilizare.

În acest sens, au fost realizate lucrări valoroase în domeniul caracterizării structurale a polimerilor și metode de caracterizare.

În continuarea ceremoniei de la Academia de Științe din S.U.A., a luat cuvîntul președintele Institutului american al chimiștilor, ERNEST GILMONT, care a arătat:

« Acordăm astăzi Diploma de membru de onoare al Institutului american al chimiștilor doamnei ELENA CEAUȘESCU, în semn de recunoaștere a modului remarcabil în care conduce un prestigios institut de cercetări, pentru meritele sale deosebite în efectuarea unor studii importante, pentru aportul său deosebit în dezvoltarea vieții științifice și realizările din domeniul învățămîntului nu numai în propria sa țară, dar și în întreaga lume. Domnia-sa este primul om de știință de peste hotare care primește diploma de onoare. Înfăptuirile doamnei Elena Ceaușescu pentru ridicarea pe noi trepte, pe plan internațional, a profesiunii de chimist constituie o importantă contribuție la dezvoltarea mondială a chimiei. Doamna ELENA CEAUȘESCU a acționat într-un mod foarte eficient, în spiritul acelor obiective pe care le urmărește și Institutul american al chimiștilor. Datorită activității sale, în prezent, se deschid noi perspective în domeniul chimiei. Domnia-sa a făcut multe pentru a spori prestigiul și distincția acestei profesiuni ».

Președintele filialei din districtul Columbia al A.I.C., dr. MILOSLAV RECHIGI jr., a prezentat apoi expunerea de motive pentru acordarea diplomei de membru de onoare.

« Este pentru noi un privilegiu, a spus el, de a avea ocazia să aducem mărturia recunoașterii noastre unuia din cei mai mari cercetători chimiști. Spun acest lucru, deoarece ne-am adunat aci, cei ce facem parte din asociația noastră, pentru a onora un exponent de frunte nu numai în România, ci și pe scară mondială, al unei profesiuni apreciate de toți cei ce își îndreaptă privirile spre viitor ».

« ELENA CEAUȘESCU este absolventă a Institutului politehnic din București, avînd titlurile de inginer chimist și doctor în chimie, pe care le-a obținut în anul 1957 și, respectiv, în anul 1965. Este specialistă în domeniul compușilor macromoleculari de sinteză, al chimiei polimerilor și cauciucului și al cineticii polimerizării. În prezent, deține funcția de director general al Institutului central de cercetări chimice din București. În această calitate, dr. ELENA CEAUȘESCU conduce și coordonează multiple activități în domeniul chimiei și al aplicării unor tehnologii avansate în industria chimică din România. Totodată, dr. ELENA CEAUȘESCU este membru al Biroului Executiv al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, organizație guvernamentală însărcinată cu coordonarea dezvoltării științei și tehnologiei în România ».

« Ca recunoaștere pentru realizările sale științifice, dr. ELENA CEAUȘESCU a fost aleasă membru de onoare al Societății internaționale de chimie industrială, membru activ al Academiei de științe din New York, membru de onoare al Asociației chimiștilor și inginerilor chimiști din Costa Rica, membru de onoare al Consiliului Universității Centrale din Ecuador și profesor onorific al Universității Naționale Tehnice din Lima ».

« Rezultatele numeroaselor cercetări științifice efectuate de dr. ELENA CEAUȘESCU sau realizate sub conducerea sa au fost înserate în diferite publicații științifice sau prezentate la congrese și simpozioane în România și în străinătate ».

« Pe lîngă cariera pe plan științific și responsabilitățile pe planul conducerii institutului, ELENA CEAUȘESCU joacă un rol activ în viața politică a țării sale și a participat la vizite oficiale efectuate peste hotare ».

« În afară de rolul de primă doamnă a țării sale, este un om politic și un om de stat. Pe baza criteriilor noastre, am putea să o considerăm ca un om politic, a cărui activitate este deosebit de eficace și plină de succes. Recent, doamna CEAUȘESCU a fost aleasă în Comitetul executiv al partidului comunist al țării sale. După cîte cunosc, trebuie să fie cea mai activă dintre primele doamne ale lumii. În fine, dar nu în ultimul rînd, trebuie, de asemenea, să menționez faptul că doamna CEAUȘESCU se mîndrește cu cei doi fii și cu fiica sa ».

« Cu asemenea impresionante antecedente și cu o astfel de carieră strălucită, doamna CEAUȘESCU se numără cu siguranță printre cele mai eminente personalități ».

« Este într-adevăr o plăcere să vă avem în mijlocul nostru ».

« Sîntem onorați de prezența dumneavoastră » (ultimele cuvinte au fost rostite în limba română).

Răspunzînd, tovarășa ELENA CEAUȘESCU, după ce a adresat celor de față, chimiștilor americani, un cordial salut din partea oamenilor de știință și a cercetătorilor chimiști din România, din partea sa personal, a mulțumit pentru acordarea diplomei de membru de onoare, pe care a apreciat-o ca o înaltă prețuire dată științei românești, activității chimiștilor români, precum și ca o expresie a relațiilor de prietenie dintre cele două țări și popoare.

În zilele noastre, a subliniat în continuare tovarășa ELENA CEAUȘESCU, cunoașterea științifică devine tot mai mult un bun comun al întregii civilizații și dezvoltarea ei face tot mai imperios necesară amplificarea contactelor și a schimburilor de informații, promovarea unei largi colaborări între oamenii de știință și savanții din toate țările.

România acordă o însemnătate primordială dezvoltării științei, principal factor promotor al progresului multilateral al economiei și ridicării nivelului de trai al poporului. În ultimile trei decenii, de cînd poporul român a ales calea socialistă de dezvoltare, s-au făcut eforturi mari pentru stimularea cercetării științifice, pentru formarea cadrelor necesare și înființarea unei largi rețele de unități de cercetare. În cadrul activității generale de cercetare științifică, o atenție deosebită se acordă cercetării în domeniul chimiei, ca unul din sectoarele hotărîtoare ale progresului tehnic modern, ale valorificării superioare a bogățiilor naturale ale țării.

La realizarea obiectivelor pe care și le propune în domeniul dezvoltării industriei chimice și al cercetării, România acționează pentru dezvoltarea largă a colaborării și cooperării oamenilor de știință români cu

savanții și cercetătorii din alte țări. În acest sens, sînt întrunite toate condițiile ca între oamenii de știință români și americani, între chimiștii celor două țări să se dezvolte relații fructuoase de cooperare. În zilele noastre, colaborarea și conlucrarea dintre oamenii de știință se impune tot mai mult nu numai ca o condiție esențială a progresului științei, în general, ci și ca un aport concret la cauza înțelegerii și apropierii dintre națiuni, ca o contribuție nemijlocită la destindere, colaborare și pace internațională.

În încheiere, exprimîndu-și încrederea că dezvoltarea colaborării științifice româno-americane se va înscrie ca o contribuție concretă la realizarea deziderateloor de pace și progres ale celor două popoare, la eforturile pentru făurirea unei lumi mai bune, tovarășa ELENA CEAUȘESCU a adresat chimiștilor americani urări de noi succese în activitatea lor consacrată științei.

La sfîrșitul ceremoniei, subliniind că împărtășește părerile directoarei Institutului central de cercetări chimice din București, în ceea ce privește înalta responsabilitate ce revine oamenilor de știință de a face totul pentru înțelegerea, colaborarea și respectul dintre popoare, ca și aprecierile în ceea ce privește perspectivele colaborării științifice româno-americane, președintele Academiei Naționale de Științe a mulțumit încă o dată călduros tovarășei ELENA CEAUȘESCU pentru prezența sa în mijlocul chimiștilor americani.

Valoarea distincției acordate este relevată și de faptul că în decursul celor 50 de ani care au trecut de la înființarea acestui înalt for al chimiștilor americani pînă în prezent au fost acordate numai 64 de asemenea diplome de onoare. Tovarășa dr. ing. ELENA CEAUȘESCU este primul demnitar străin căruia i s-a decernat acest înalt titlu. Această distincție vine să încununeze, totodată, deosebitele merite științifice ale școlii românești de chimie, ale unui reprezentativ om de știință român.

În cadrul expunerii de motive la acordarea Diplomei de membru de onoare a I.A.C., făcută în fața unei numeroase asistențe, formată din numeroși oameni de știință reprezentativi din domeniul chimiei din Statele Unite, s-a dat citire și articolului determinant privind acordarea acestei distincții care precizează:

« Sînt membri de onoare persoanele care prin serviciile aduse profesiunii de chimist și țării, precum și prin realizările profesionale s-au distins în mod deosebit în domeniul chimiei ». (Articolul II, Secțiunea 3 a actului de constituire).

Recent, a mai fost acordată această înaltă distincție d-lui dr. Philip Handler, președintele Academiei Naționale de Științe și d-lui dr. GLENN T.SEABORG, laureat al Premiului Nobel pentru chimie în anul 1951.

În ceea ce privește Institutul american al chimiștilor, acesta a fost fondat în anul 1923, avînd ca președinte în funcție pe dl. dr. Ernest R. Gilmont. Institutul are un număr de 8000 de membri în toate cele 50 de state și coordonează activitatea a 31 de institutede stat.

Trebuie subliniat în mod deosebit meritul în organizarea pe baze eficiente a cercetării în industria chimică din țara noastră, organizare care s-a realizat în ultimii ani sub conducerea nemijlocită a tovarășei dr. ing. ELENA CEAUȘESCU.

Pe măsură ce producția chimică s-a dezvoltat în ritm rapid, cercetarea științifică fundamentală și aplicativă din chimie s-a extins, a apărut necesitatea unor forme organizatorice care să mărească eficiența rezultatelor obținute în cercetare, o legătură mai strînsă între cercetarea și proiectarea tehnologică.

După studii laborioase elaborate sub directa sa conducere, s-au pus bazele organizării Institutului central de cercetări chimice, care are în subordinea sa toate institutele centrale și laboratoarele de cercetări din industrie și în coordonare, întreaga activitate de cercetare din domeniul chimiei din învățămîntul superior. În felul acesta, se realizează o coordonare mai bună în elaborarea planurilor de cercetare, concentrarea forțelor pe principalele probleme ale dezvoltării industriei chimice.

Legătura directă dintre cercetarea și proiectarea tehnologică va permite trecerea într-un ritm mult mai rapid la producția industrială. Elaborarea proceselor tehnologice care leagă strîns cercetarea și proiectarea, calculele de inginerie chimică și cele de proiectare a utilajelor, vor permite o raționalizare în întregul ciclu — de la cercetarea de laborator pînă la realizarea instalațiilor industriale — în așa fel, încît acesta să fie cît mai scurt, la un nivel tehnic cît mai ridicat, cu un flux tehnologic rațional și o înaltă eficiență economică.

Trebuie remarcat faptul că după modelul realizat la Institutul central de cercetări chimice, Consiliul Național de Știință și Tehnologie a introdus acest sistem la principalele ramuri industriale.

Acordarea înaltelor distincții științifice unui reprezentant de seamă al școlii de chimie românească, tovarășei dr. ing. ELENA CEAUȘESCU, consemnează, în același timp, și o înaltă apreciere pe care chimiștii din S.U.A., alături de cei din alte state, o dau chimiștilor români, tuturor celor care prin activitatea lor în uzine, institute de cercetări și proiectări au plasat industria chimică din țara noastră pe una din cele mai înalte trepte ale industriei chimice mondiale, fapt atestat de competitivitatea produselor noastre chimice pe piața mondială, precum și de aprecierile unanime ale oamenilor de știință obținute cu ocazia expunerii unor brevete și invenții la diverse manifestații din străinătate.

ECONOMISIREA COMBUSTIBILULUI ȘI A ENERGIEI ELECTRICE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Asigurarea resurselor energetice primare clasice — cărbune, țiței, gaze — ca și a combustibililor nucleari, pentru perioade cît mai lungi de timp, a devenit în toate țările, pe măsura creșterii foarte rapide a necesităților de consum, problema cea mai acută a vremurilor noastre.

Nevoile de energie primară — combustibili — cresc, astfel încît se dublează în toate țările la fiecare 12—14 ani, iar cele de energie electrică la 7—10 ani, în timp ce rezervele de combustibili minerali s-au dublat în acest secol, la intervale de 25—30 ani. Se produce astfel un decalaj din ce în ce mai accentuat între creșterea consumurilor și posibilitățile de acoperirea lor. Iată pentru ce, în ultimul timp, în întreaga lume, s-a declanșat o puternică ofensivă pentru diminuarea consumului de combustibil și energie electrică. În acest scop, și în țara noastră s-au luat și sînt în curs de aplicare măsuri complexe, eficiente.

Hotărîrea Comitetului Executiv al C.C. al Partidului Comunist Român și Decretul Consiliului de Stat din 17 noiembrie 1973 cu privire la măsurile de dezvoltare a bazei energetice și de folosire mai judicioasă a combustibililor și energiei stabilesc sarcini de o deosebită importanță, de stringentă actualitate, pentru economia națională, și pentru dezvoltarea în perspectivă a societății socialiste în țara noastră. Astfel, Hotărîrea prevede elaborarea unui program de perspectivă în vederea dezvoltării resurselor energetice și realizării de consumuri cît mai reduse, pentru a se asigura, pe o durată mai îndelungată, rezervele de energie și combustibili necesare producției industriale și valorificării superioare a hidrocarburilor prin chimizare; intensificarea cercetărilor și prospecțiunilor geologice; accelerarea amenajării potențialului hidroenergetic al țării; creșterea gradului de valorificare a resurselor de hidrocarburi și de cărbune; eliminarea rămînerilor în urmă și desfășurarea mai intensă a activității de cercetare științifică pentru urgentarea realizării programului de construire a centralelor nuclearo-electrice; descoperirea de noi surse de energie și elaborarea de noi soluții tehnologice pentru utilizarea economică a acestor resurse.

Plenara comună a Comitetului Central al Partidului Comunist Român și a Consiliului Suprem al Dezvoltării Economice și Sociale a dezbătut, în zilele de 27—28 noiembrie 1973, proiectul Planului național unic de dezvoltare economică și socială a României, proiectul Bugetului de stat pe anul 1974 și principalele probleme ale dezvoltării energetice și măsurile de economisire a combustibilului și energiei, documente de o importanță deosebită pentru accelerarea progresului general al țării și ridicarea nivelului de trai al întregului popor.

În lumina acestor documente, în toate sectoarele economice, se dezvoltă acțiuni deosebit de importante menite să contribuie la buna gospodărire a resurselor de energie și combustibil.

Este știut că industria chimică din România s-a dezvoltat, îndeosebi, pe baza resurselor de materii prime existente în țară: gaz metan, țiței, sare. Calculele arată că, pentru a transforma aceste resurse în produse finite, pentru realizarea multiplelor procese tehnologice, industria chimică utilizează în prezent 25% din consumul industrial de energie electrică al țării. Pe lîngă energia electrică și termică, industria chimică românească este și mare consumatoare de materii prime purtătoare de energie, de hidrocarburi care intră în componența gazelor naturale și a țițeiului.

Pentru gospodărirea și economisirea acestor resurse au fost luate o serie de măsuri eficiente. Astfel, încă de la începutul anului 1973 s-au revizuit și îmbunătățit normele de consum la combustibil și energie electrică. Ca rezultat s-au depistat și valorificat noi posibilități de economisire a resurselor energetice. Față de planul normelor de consum îmbunătățite pe anul 1973, realizările pe trei trimestre arată că pe ansamblul unităților Ministerului Industriei Chimice, s-au economisit 133 milioane kWh și 31 400 tone combustibil convențional. Comparativ cu anul trecut, consumul de energie electrică și de combustibil s-a redus cu 283 milioane kWh și circa 250 000 tone combustibil convențional, în condițiile realizării unei producții simțitor mai mari.

Aceste economii se datoresc aplicării unor procese tehnologice moderne, optimizării proceselor mai vechi în vederea reducerii la maximum a consumurilor de hidrocarburi și de energie electrică. Astfel, în industria de sinteză a amoniacului, unul din consumatorii principali de energie electrică, au fost aplicate tehnologii noi, care au permis reducerea consumului de energie de la 1960 kWh/t, la instalațiile realizate în anul 1950 și în anii imediat următori, la 550 kWh/t, în cele realizate după anul 1960, ajungîndu-se în prezent la un consum de 30 kWh/t de amoniac, prin adaptarea unor procedee de recuperare avansată a căldurii de reacție și prin cracarea la presiune a gazului metan, prin introducerea sistemului de turbocompresoare.

În producția de acid sulfuric, s-a trecut la modernizarea proceselor tehnologice prin realizarea unor instalații cu cazane recuperatoare de căldură, astfel că, în cazul noilor linii de producție, energia electrică consumată este compensată de producția de aburi ce se realizează prin recuperarea căldurii. Balanța energetică se echilibrează în procesul tehnologic prin recuperările de căldură. Pentru instalațiile prevăzute în planul de dezvoltare, pe baza sulfului din producție proprie ca materie primă, se prevede o creștere a recuperării căldurii de reacție, astfel că instalația va furniza de 2,4 ori mai multă energie termică decît energia electrică consumată. Analize similare s-au făcut și pentru alte sectoare, mari consumatoare de energie, cum sînt cele de fabricare a acetilenei, carbidului și altele, stabilindu-se programe de modernizare a instalațiilor și tehnologiilor sau înlocuirea acestora.

În atenția specialiștilor a stat și stă preocuparea pentru stabilirea direcțiilor în care trebuie să se dezvolte industria chimică în viitor, în raport cu consumul de energie și de materii prime pe bază de hidrocarburi.

Consumul de energie pe unitatea de produs este un indicator de eficiență, care este calculat în procente și urmărit în fabricație, în mod sistematic. Luînd drept bază principalele produse chimice, s-au analizat, comparativ, procesele tehnologice din punct de vedere al consumurilor de energie electrică și termică, precum și al consumului de materii prime, cum sînt hidrocarburile. S-a exprimat conținutul total de energie în tone combustibil convențional pe tona de produs pentru principalele sortimente chimice. S-a stabilit apoi programul de modernizare a tehnologiilor, în vederea reducerii consumului de curent electric. Aceste programe vor sta, de altfel, la baza planului de dezvoltare în perspectivă a industriei chimice.

Calculele estimative arată că numai prin aplicarea acestor programe se vor realiza economii importante de energie, care, la nivelul anului 1974, vor reprezenta 347 000 tone combustibil convențional. Aceste economii vor fi obținute, în principal, prin recuperări de resurse energetice secundare combustibile și termice, îmbunătățirea de tehnologii, raționalizări ale consumurilor energetice și tehnologice și altele.

O precizare deosebit de importantă este aceea că, prin realizarea programelor propuse, instalațiile din industria chimică construite în deceniile trecute vor fi aduse, la nivele comparative cu cele moderne și, din punct de vedere energetic, vor fi competitive cu cele de pe plan mondial.

Este evident faptul că gradul de recuperare a energie secundare poate fi mărit în unitățile chimiei. Pentru depistarea unor noi posibilități de economisire a combustibililor, se află în curs de definitivare inventarierea resurselor energetice secundare la toate instalațiile din întreprinderile industrie chimice. Utilizarea intensivă a combustibililor și energie electrice sînt acum în atenție, încă din faza de proiectare a instalațiilor. Acestea se concep ca instalații cu gospodărire termoenergetică complexă, cu posibilități ridicate de valorificare a combustibilului și a resurselor energetice secundare. În acest fel, pentru anul 1974, se preconizează recuperarea unor resurse energetice secundare de la instalațiile din cadrul întreprinderilor industriei chimice, prin care să se acopere aproape 10% din necesarul de combustibil al întregului sector al industriei chimice. Este vorba despre instalațiile noi de amoniac, de acid azotic, de acid sulfuric, pirolize și altele.

Pe lîngă combustibilii utilizați ca materie primă pentru chimizare, o importantă cantitate este consumată prin ardere directă în cuptoarele industriale sau pentru producerea energiei termice necesare proceselor tehnologice. Există și în acest domeniu însemnate posibilități de economisire. Astfel, în vederea îmbunătățirii randamentelor de utilizare a combustibililor în instalațiile de ardere, în cursul trimestrelor II și III din anul 1973 s-a întreprins o clasificare a celor circa 800 de arzătoare din unități. Au putut fi astfel depistate, pe baza măsurătorilor, arzătoarele cu randamente necorespunzătoare, care vor fi modificate sau înlocuite în cursul anului 1974, în scopul diminuării consumurilor în acest domeniu.

Cunoscut este și faptul că unele produse ale industriei chimice sînt energointensive, adică înglobează un consum mare de energie. În atenția specialiștilor stă și reducerea acestor consumuri. În cadrul Ministerului Industriei Chimice s-au creat colective complexe care analizează tehnologiile mari consumatoare de energie, în vederea întocmirii unui program pentru îmbunătățirea acestora, fabricării acelorași produse cu consumuri mici de energie și combustibili.

Deseori, se pune întrebarea: ce înseamnă pentru industria chimică o tonă de țiței valorificată la nivel superior, comparativ cu aceeași tonă folosită drept simplu carburant? Prin chimizare, valoarea tonei de țiței crește de circa 20 de ori. Este urmarea transformării acesteia în produse cu valoare superioară față de valoarea de combustibil. Acestea sînt, de pildă, materialele plastice, fibrele sintetice, cauciucul sintetic.

Cele mai înalte valori sînt obținute prin utilizarea gazului metan și a produselor petroliere în scopuri petrochimice, sursă a unor utilizări de maximă importanță pentru epoca actuală în îmbunătățirea continuă a condițiilor de viață ale populației.

În vederea economisirii, în viitor, a petrolului și gazelor naturale, importante sînt cercetările de mare perspectivă pentru descoperirea unor combustibili chimici de înaltă valoare energetică. O asemenea sursă o constituie hidrogenul, atît de răspîndit în natură, prin apă și care, produs în condiții competitive cu actualii combustibili, constituie o mare sursă de energie pentru viitor. Dar cercetarea științifică din chimie și din fizică poate cuprinde și alte domenii. Plecînd de la resursele inepuizabile de energie moleculară, atomică, nucleară, electronică, fotonică, se deschid căi nebănuite pentru asigurarea necesarului de energie termică și electrică, necesare unui nivel tot mai ridicat de viață materială și spirituală.

A. Rusu, N. Merjanov, E. Weidenbächer şi S. Şerban

Un nou procedeu pentru sinteza metacrilatului de metil

I. Sinteza metacrilonitrilului

Extinderea sferei de utilizare a metacrilatului de metil în construcţii, industria constructoare de maşini, tehnico-medicală, lacuri şi vopsele, bunuri de larg consum, aditivi pentru uleiuri etc. a dus la creşterea necesarului acestui produs, împreună cu studiul de noi căi de obţinere legate de capacităţi noi de producţie, cu utilizarea de noi materii prime şi un grad de periculozitate redus.

Una dintre căile noi de sinteză este şi aceea care utilizează izobutilena ca materie primă şi care trece prin intermediul metacrilonitrilului, intermediar ce poate fi folosit şi în alte scopuri.

Procedeul cuprinde două faze, şi anume:

— sinteza metacrilonitrilului, prin oxidarea izobutilenei în prezenţa amoniacului;

— sinteza metacrilatului de metil din metacrilonitril.

Sinteza metacrilonitrilului

Obţinerea metacrilonitrilului se poate realiza prin mai multe procedee, dintre care se menţionează:

— Deshidratarea acetoncianhidrinei cu P_2O_5 sau clorură de tionil (Rohm — Haas).

— Oxidarea metilaminei în prezenţa aerului (Shell Developm).

— Deshidratarea oxiizobutironitrilului în prezenţa boratului de sodiu (Amer. Cyanamid).

— Sinteza directă din metilacetilenă şi acid cianhidric (Rohm — Haas).

— Sinteza din aminoizobutiroaldoximă (Rohm—Haas).

— Descompunerea termică a acetoncianhidrinei acetilate.

— Amoxidarea izobutilenei (Standard OIL).

De studiul sintezei metacrilonitrilului prin amoxidarea izobutilenei s-au ocupat M. A. D a l i n cu colaboratorii [3] şi W. F. B r i l l, împreună cu I. H. F i n l e y [2], primii, în prezenţa unui catalizator neidentificat, iar următorii, realizînd sinteza într-un tub „căptuşit" cu oxid de molibden.

În cadrul studiului procesului de amoxidare a izobutilenei, autorii şi-au propus şi stabilirea unei tehnologii de sinteză a metacrilonitrilului, influenţa diferiţilor parametri asupra conversiei, randamentelor şi selectivităţii procesului, elaborarea unei scheme de fabricaţie etc.

Sinteza metacrilonitrilului prin amoxidarea izobutilenei, global, poate fi reprezentată prin ecuaţia următoare:

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3 + NH_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-C\equiv N + 3H_2O \quad (1)$$

Calculul mărimilor termodinamice pentru acest proces pune în evidenţă o scădere a constantei de echilibru cu creşterea temperaturii, însă chiar la temperaturi ridicate (1000—1200°C) reacţia nu este limitată termodinamic.

În procesul de amoxidare a izobutilenei, pe lîngă reacţia principală de sinteză a metacrilonitrilului, mai au loc o serie de reacţii secundare, şi anume:

a. *Reacţii secundare care au loc între componenţii introduşi la reacţie:*

— Reacţii cu participarea amoniacului:

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3 + NH_3 + 4O_2 \rightarrow 4\,HCN + 8\,H_2O \quad (2)$$

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3 + 2\,NH_3 + 2\,O_2 \rightarrow 2CH_3CN + 4\,H_2O \quad (3)$$

— Reacţii de oxidare:

$$CH_2=C(CH_3)CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2=C(CH_3)CHO + H_2O \quad (4)$$

$$CH_2=C(CH_3)CH_3 + 2\,O_2 \rightarrow CH_2=CH-CHO + CO_2 + H_2O \quad (5)$$

$$CH_2=C(CH_3)CH_3 + 6\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 4\,H_2O \quad (6)$$

$$CH_2=C(CH_3)CH_3 + 4\,O_2 \rightarrow 4\,CO + 4\,H_2O \quad (7)$$

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O \quad (8)$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O \quad (9)$$

b. *Reacţii secundare cu participarea produselor de reacţie:*

— Reacţii cu formare de nitrili:

$$4\,CH_2=C(CH_3)CH_3 + 6\,NO \rightarrow 4\,CH_2=C(CH_3)CN + 2\,N_2 + 3\,H_2O \quad (10)$$

$$CH_2=C(CH_3)CHO + NH_3 + 1/2\,O_2 \rightarrow CH_2=C(CH_3)CN + 2\,H_2O \quad (11)$$

— Reacţii cu formare de cianhidrină:

$$CH_2=C(CH_3)CHO + HCN \rightleftarrows CH_2=C(CH_3)CHOHCN \quad (12)$$

$$CH_2=CH-CHO + HCN \rightleftarrows CH_2=CH-CHOHCN \quad (13)$$

Reacţiile (10) şi (11) au loc în fază gazoasă, reacţiile (12) şi (13) au loc în special în fază lichidă.

c. *Reacţii de piroliză*

În anumite condiţii, ponderea reacţiilor de piroliză, este importantă, ducînd pînă la depuneri de carbon:

$$CH_2=C(CH_3)CH_3 \rightarrow 4\,C + 4\,H_2 \quad (14)$$

După modul în care se realizează contactul între catalizator şi reactanţi, reacţia de amoxidare a izobutilenei poate fi realizată în două variante:

— cu catalizator în pat fluidizat;

— cu catalizator în pat fix.

Conducerea reacției de sinteză într-un reactor cu un catalizator cu pat fluidizat prezintă un avantaj esențial, realizînd un bun transfer de căldură, în condițiile unor reacții cu efecte exoterme importante. Acest transfer limitează desfășurarea unor reacții secundare. Conducerea reacției într-un reactor cu pat fix, pe lîngă dezavantajul realizării unui coeficient de transfer de căldură mai prost decît cu catalizator în pat fluidizat, prezintă avantajul unor realizări constructive simplificate, ușurință în fabricarea și exploatarea catalizatorului.

Lucrările de laborator au făcut posibilă adoptarea unui sistem de lucru în pat fix cu profile de temperatură normale, sistem care a dat deplină satisfacție putînd fi utilizat și în instalația-pilot.

Studiul de laborator a cuprins și lucrări de amonoliză a izobutenei, variantă abandonată, datorită considerentelor prezentate în lucrarea [1].

Studiul sintezei metacrilonitrilului în instalația-pilot

Experimentările în instalația-pilot au urmărit verificarea activității catalizatorilor privind conversia, selectivitatea, durata maximă de activitate și reproductibilitatea lor.

Pentru obținerea unei compoziții corespunzătoare a metacrilonitrilului necesar sintezei metacrilatului de metil, pe lîngă faptul principal, care-l constituie natura și compoziția catalizatorului, o altă problemă o constituie separarea și purificarea lui de produsele secundare de reacție, în special de acid cianhidric și carbonil, care pot reacționa între ele ducînd la cianhidrine, ce se pot descompune și recombina, conform ecuațiilor (12) și (13) și, deci, este dificil a elimina acroleina și metaacroleina prin rectificare.

Eliminarea acestor compuși din produsul final se poate realiza fie printr-o stabilizare a cianhidrinelor respective cu un acid (pot fi utilizați acizi organici sau anorganici) și distilarea lor, fie prin spălarea carbonililor cu o sare.

O schemă tehnologică principială a instalației-pilot este prezentată în figura 1.

Reactanții, izobutilena, amoniacul, aerul în prezența vaporilor de apă, sînt dozați și amestecați în omogenizatorul *1*, preîncălziți în schimbătorul de căldură *2* și introduși în reactorul *3* în țevile căruia este dispus catalizatorul în pat fix. Pentru inițierea reacției, cît și pentru preluarea căldurii de reacție, poate fi folosit un amestec de săruri topite, care, prin recirculare, mențin temperatura în pat catalitic la 450—460°C. Gazul de reacție poate conține pe lîngă metacrilonitril și acetonitril, acid cianhidric, metacroleină, acroleină, oxid de carbon, bioxid de carbon și compuși nereacționați.

Amestecul de reacție este răcit în schimbătorul de căldură *4* la 95°C, temperatură la care lucrează coloana de neutralizare a amoniacului *5*. Din coloană, rezultă sulfat acid de amoniu, care, după separare și prelucrare, poate fi valorificat ca atare, și un amestec gazos purificat de amoniac.

Amestecul gazos ieșit din coloana *5* este răcit și trecut în coloana de absorbție *6*, unde metacrilonitrilul, acetonitrilul, acidul cianhidric, metacroleina și acroleina, se separă de ceilalți compuși, prin absorbție în apă. În coloana de distilare *7* are loc separarea produșilor de reacție de apa de absorbție. Prezența în condensul obținut, după coloana de distilare, a acidului cianhidric și a carbonililor, poate duce la formarea cianhidrinelor, conform ecuațiilor *12* și *13*, compuși care pot crea dificultăți la separarea din produsul final. Îndepărtarea acestor produși se poate realiza, stabilizînd cianhidrinele cu un acid în omogenizatorul *8* și separarea lor prin distilare în coloana *10*. Condensul organic purificat de acid cianhidric și carbonil în coloanele de distilare *7'* și *10* este trecut la coloana de distilare extractivă *11* unde are loc îndepărtarea acetonitrilului. Pentru a obține un metacrilonitril de o calitate corespunzătoare sintezei metacrilatului de metil, produsul de vîrf al coloanei *11* este trecut la coloana de rectificare finală *12* unde are loc o îndepărtare avansată a apei și a urmelor de componenți volatili ce ar mai putea însoți metacrilonitrilul.

Pe o instalație-pilot ca în figura 1 s-au putut efectua experimentările de verificare a activității mai multor

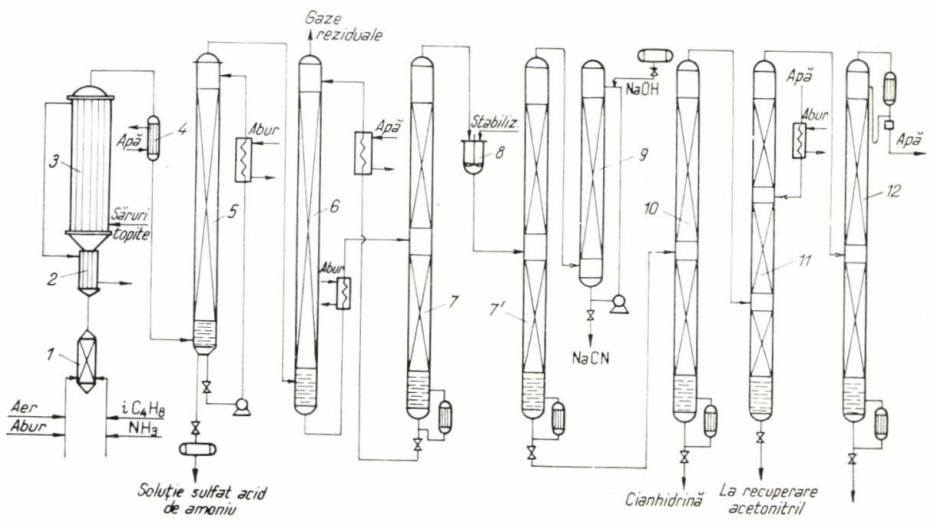


Fig. 1. Schema instalației pentru sinteza metacrilonitrilului:

1 — omogenizator; *2* — preîncălzitor; *3* — reactor; *4* — răcitor; *5* — coloană de neutralizare a amoniacului; *6* — coloană de absorbție; *7-7'* — coloane distilare; *8* — vas amestecare; *9* — coloană de neutralizare HCN; *10* — coloană de distilare azeotropă; *11* — coloană de distilare extractivă; *12* — coloană de purificare finală a metacrilonitrilului.

tipuri de catalizatori şi de stabilire a condiţiilor optime tehnologice de funcţionare.

În urma experimentării în instaţalia-pilot a unui număr destul de mare de catalizatori, experimentări la care criteriul comparativ de bază a fost activitatea catalizatorului, şi durata de activitate maximă a pus în evidenţă la unele sorturi de catalizatori, pe lîngă o activitate catalitică iniţială mulţumitoare, o durată de activitate limitată, datorită depunerilor de carbon pe suprafaţa lor, aceasta ducînd şi la scăderea activităţii şi a selectivităţii lor. O reactivare a acestor tipuri de catalizatori a fost posibilă prin încălzirea acestora la 500—600°C, în curent de aer.

Un alt neajuns al unor tipuri de catalizatori l-a constituit rezistenţa mecanică mică.

Experimentarea unor game mari de catalizatori a condus la prepararea şi experimentarea mai atentă a unui catalizator în sistemul Bi-Mo-P-B-W pe un suport bun conducător de căldură, care, pe lîngă o activitate catalitică bună, o durată de funcţionare fără regenerare prelungită, a prezentat şi o rezistenţă mecanică mulţumitoare. Pe acest tip de catalizator, s-a urmărit evoluţia sistemului, în funcţie de parametrii principali. În general, sensul evoluţiilor urmăresc fenomenele şi concluziile lucrărilor în instalaţia de laborator [1].

Influenţa temperaturii asupra procesului este redată în figura 2, din care se observă o creştere lentă a conversiei între 370 şi 400°C, reacţia se iniţiază la 350—360°C, între 400 şi 460°C conversia creşte brusc, pentru ca, în continuare, o creştere a temperaturii pînă la 500°C să nu modifice esenţial conversia izobutilenei. În acest interval de temperatură, selectivitatea înregistrează o scădere sensibilă. La temperaturi ridicate, peste 480°C, creşte conţinutul de oxid şi bioxid de carbon în gazele de reacţie.

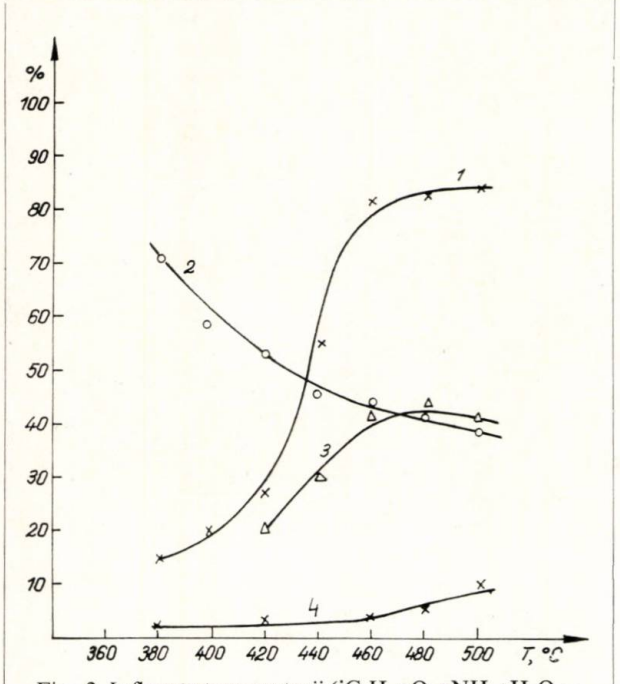


Fig. 2. Influenţa temperaturii ($iC_4H_8 : O_2 : NH_3 : H_2O$ = = 1 : 2,7 : 1,3 : 2,89 ; τ = 3,21 ; p = 1300 mm Hg) asupra : *1* — conversiei totale a iC_4H_8; *2* — selectivităţii; *3* — conversiei iC_4H_8 în metacrilonitril : — *4* conversiei iC_4H_8 în CO şi CO_2.

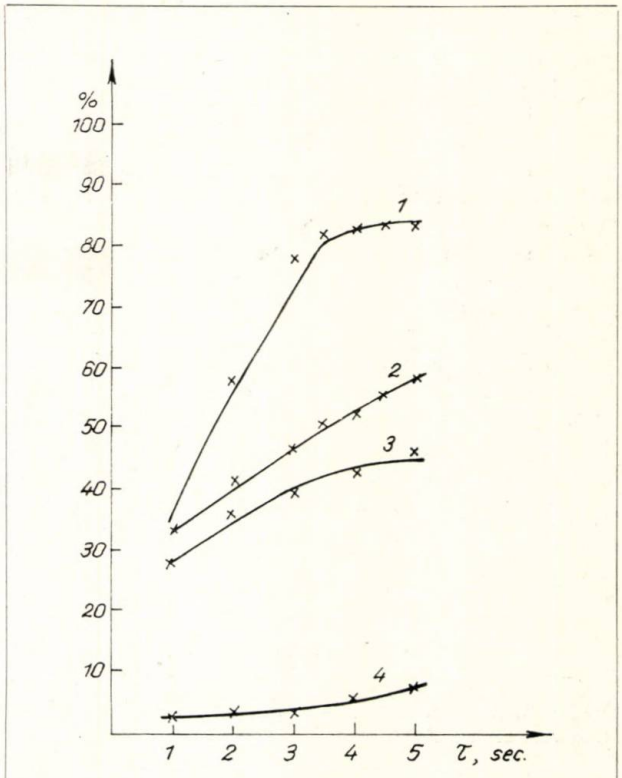


Fig. 3. Influenţa timpului de contact ($iC_4H_8 : O_2 : NH_3 : H_2O$ = 1 : 2,7 : 1,3 : 2,7 ; t = 450 — 460°C ; p = 1300 mm Hg) asupra : *1* — conversiei totale a iC_4H_8; *2* — selectivităţii; *3* — conversiei iC_4H_8 în metacrilonitril; *4* — conversiei iC_4H_8 în CO şj CO_2.

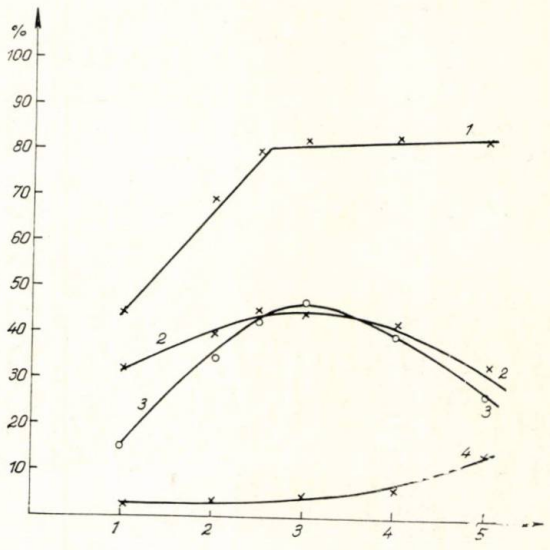


Fig. 4. Influenţa raportului O_2 : iC_4H_8 (t = 450 — —460°C ; $iC_4H_8 : NH_3 : H_2O$ = 1 : 1,1 : 3 ; τ=2,5s ; p = 1300 mm Hg) asupra : *1* — conversiei totale a iC_4H_8; *2* — selectivităţii; *3* — conversieii C_4H_8 în metacrilonitril; *4* — conversiei iC_4H_8 în CO şi CO_2.

Influenţa timpului de contact este redată în figura 3. O dată cu creşterea timpului de reacţie, conversia totală, selectivitatea şi conversia izobutenei la meta-

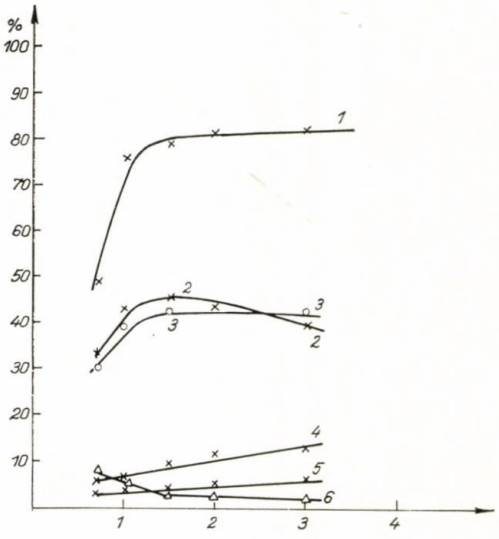


Fig. 5. Influența raportului NH_3: iC_4H_8 (t = 450—400°C; iC_4H_8 : O_2 : H_2O = 1 : 2,5 : 2,7; τ = 3s; p = 133 mmHg) asupra:

1—conversiei totale a iC_4H_8; *2*—selectivității; *3*—conversiei iC_4H_8 în metacrilonitril; *4*—conversiei iC_4H_8 în acetonitril; *5*—conversiei iC_4H_8 în acid cianhidric; *6*—conversiei iC_4H_8 în CO și CO_2.

crilonitril, cresc și ele. La alegerea timpului de reacție optim, se are în vedere scăderea productivității.

Influența raportului O_2 : iC_4H_8 este redată în figura 4. Conversia totală a izobutilenei crește brusc pînă la raportul de 2,6, după care este puțin influențată; de asemenea o creștere pînă la raportul 2,5—3 înregistrează și selectivitatea și conversia izobutilenei la metacrilonitril, după care acestea scad, datorită creșterii conversiei izobutilenei în produși de oxidare avansată.

În figura 5 este prezentată influența variației raportului molar NH_3 : iC_4H_8, din care se vede că, pînă la valori ale raportului egale cu 1,5—1,8, creșterea conținutului în amoniac determină o creștere a conversiei totale a izobutilenei și a conversiei izobutenei în metacrilonitril. Creșterea raportului peste valoarea de 1,8—2 influențează mai puțin evoluția sistemului. O creștere a raportului NH_3 : iC_4H_8 peste valoarea 2 duce la o creștere a conversiei iC_4H_8 la acid cianhidric și acetonitril.

Pe instalația-pilot s-au făcut și experimentări de verificare a reproductibilității catalizatorilor. Experimentările efectuate pe un număr de 3 catalizatori reproduși au indicat o activitate aproape identică a acestora.

Lucrîndu-se pe o instalație-pilot ca cea prezentată, în final, s-a putut obține un metacrilonitril cu compoziția: metacrilonitril = 98,2%, acetonitril = 0,8%; metacroleină = 0,5%; apă = 0,5% (concentrația s-a exprimat în procente gravimetrice), care a fost utilizat la experimentările de sinteză ale metacrilatului de metil.

Bibliografie

1. Șerban, S. și Goidea, D. Rev. Chim. **17**, nr. 8, 1966, p. 461.
2. Brill, W. F. și Finley, J. H. Ind. Eng. Chem. Prod. Research Develop. 3, nr. 2, iun. 1954, p. 89.
3. Dalin, M. A., Mehtiev, S. I. și Rasilbekova, T. Dokl. A. N. SSSR. **154**, nr. 4, 1964, p. 836.

□ □ □

D. Fătu şi M. Contineanu

STUDIUL DESCOMPUNERII TERMICE A BENZOFENONAZINEI

Prima informaţie despre piroliza benzalazinelor cu formarea stilbenului a fost dată în anul 1889 de către Curtius şi Jay [1].

Mecanismul de reacţie implică pierderea N_2:

$$C_6H_5CH = N—N = CHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH = CHC_6H_5 + N_2$$

Mai tîrziu, Pascal [2], studiind piroliza 4 — metil — benzalazinei care generează 4 metil-stilbenul, a sugerat existenţa unui proces intramolecular, în care o dată cu pierderea azotului, se generează două carbene ce se unesc apoi foarte rapid. O altă posibilitate ar fi formarea, ca etapă intermediară, a unui inel de patru atomi care să conţină şi cei doi atomi de azot, urmată apoi de pierderea azotului molecular.

Studii mai recente efectuate de Zimmerman şi Somasekhara [3] au arătat că este vorba de un mecanism înlănţuit, efectuat prin intermediul radicalului fenilmetilenic:

$$C_6H_5CH = N—N = CHC_6H_5 + C_6H_5CH: \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH—N = N—\ddot{C}HC_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 + C_6H_5\ddot{C}H + N_2$$

Benzofenonazina este o substanţă cu o structură asemănătoare cu a benzalazinelor; din această cauză ar trebui ca la piroliză să se comporte la fel şi anume să piardă N_2 cu formarea tetrafeniletilenei. În realitate însă, nu se obţine ca produs de reacţie tetrafeniletilena, iar azotul se formează numai în urme.

Partea experimentală

Benzofenonazina s-a obţinut prin descompunerea termică în vid a difenildiazometanului [4]. Trasarea curbelor de analiză termogravimetrică (T.G.), termogravimetrică diferenţială (T.G.D.) şi analiză termică diferenţială (A.T.D.) s-a efectuat simultan, cu ajutorul unui derivatograf tip Paulik-Paulik, Erdey, MOM Budapesta.

Rezultate şi discuţii

Descompunerea termică a benzofenonazinei conduce la formarea mai multor produşi de reacţie. Astfel, Hirsch [5], folosind tehnica cromatografiei de gaze şi spectroscopia de infraroşu, a pus în evidenţă trei produşi principali de reacţie: benzhidrilidenimină, benzonitril şi 6-fenilfenantridină. În cantităţi mici, a identificat prezenţa benzenului, bifenilului, difenilmetanului şi a benzhidrilidenanilinei. Ulterior, Buu-Hoï [6] a stabilit că produsul principal benzhidrilidenimina se formează cu randament de 60%. În lucrarea de faţă s-a propus să se studieze comportarea benzofenonazinei în timpul încălzirii, cu ajutorul analizei termogravimetrice şi a analizei termice diferenţiale.

Examinarea curbei A.T.D., care pune în evidenţă efectul termic al procesului (exoterm sau endoterm), a curbei T.G., care indică variaţia cu temperatura a gradului de descompunere (α) şi a curbei T.G.D. prezentate în figura 1, arată că în timpul încălzirii benzofenonazinei cu o viteză lineară de 5° / min se produc două procese:

Primul proces endoterm observat pe curba A.T.D. începe la temperatura de 164°C şi are loc fără variaţia masei substanţei. Aceasta corespunde topirii substanţei.

Pentru evaluarea căldurii de topire, s-a recurs la metoda standardului intern [7]. În acest scop, s-a utilizat ca substanţă etalon $KHCO_3$, a cărui căldură de descompunere este de 17,27 Kcal / mol. Calculul efectului termic bazat pe compararea ariilor picurilor de pe curba A.T.D., corespunzătoare procesului de

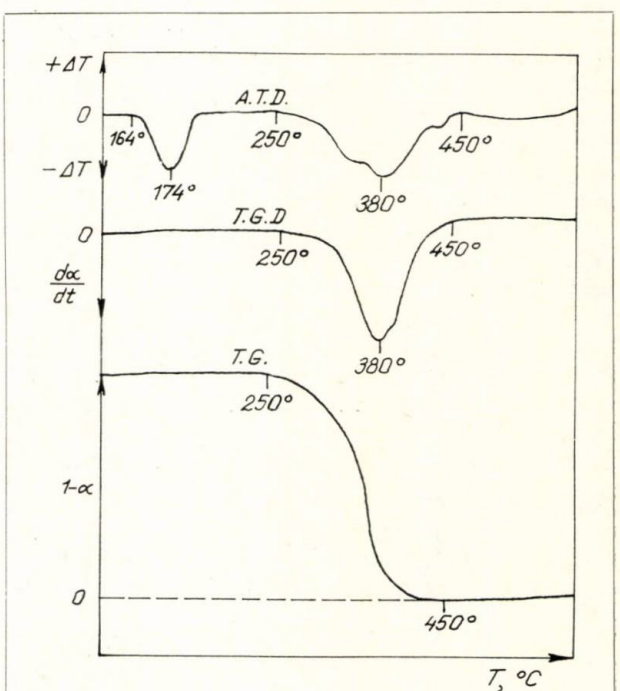


Fig. 1. Curbele de analiză termică diferenţială (A.T.D.), termogravimetrică derivată (T.G.D.) şi termogravimetrică (T.G.) corespunzătoare, de topire şi descompunere ale benzofenonazinei.

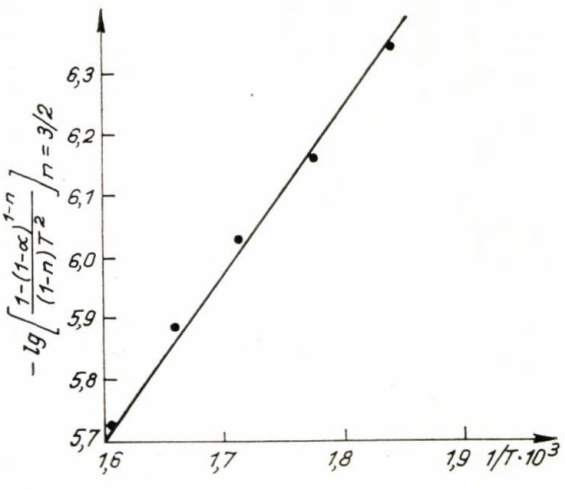


Fig. 2. Reprezentarea grafică a ecuației $\lg \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)\,T^2}$ funcție de 1/T.

topire al benzofenonazinei și $KHCO_3$, s-a efectuat cu ajutorul relației:

$$Q_B = \frac{m_e}{m_B} \cdot \frac{M_B}{M_e} \frac{S_B}{S_e} Q_e \left[1 + 5{,}8 \cdot 10^{-4} (T_B - T_e)\right] \quad (1)$$

unde:

Q_B și Q_e reprezintă efectul caloric al procesului de topire pentru benzofenonazină, respectiv pentru substanța etalon;

m_B, m_e și M_B, M_e — masele celor două substanțe luate în lucru și respectiv masele lor moleculare;

S_B, S_e — suprafețele picurilor de pe curba A.T.D;

T_B, T_e — temperaturile de topire corespunzătoare.

Rezultatul calculului duce la o valoare relativ mică a căldurii de topire de numai 2,7 Kcal / mol. Aceasta constituie o indicație că forțele de legătură din rețeaua cristalină sînt de tip van der Waals, caracteristice cristalelor moleculare ale substanțelor organice.

Al doilea proces, mai complex, situat în intervalul de temperatură 250—450°C, reprezintă descompunerea substanței.

Analiza cinetică a curbei T.G. s-a făcut cu ajutorul metodei propuse de C o a t s și R e d f e r n [8]. Pentru verificarea rezultatelor, s-a aplicat, de asemenea o metodă care utilizează un program de încălzire hiperbolic [9].

Prima metodă constă în reprezentarea grafică a expresiei $\lg \left[\frac{1-(1-)^{1-n}}{(1-n)\,T^2}\right]$ în funcție de $1/T$, pentru diverse valori ale ordinului de reacție n. În cazul descompunerii benzofenonazinei, după cum se vede din figura 2, se constată că această reprezentare grafică duce la o dreaptă numai pentru n = 3/2, ceea ce dovedește că cinetica procesului este descrisă de o ecuație globală a vitezei de reacție de forma:

$$\frac{d}{dt} = k\,\alpha^{3/2} \quad (2)$$

Ecuația (2) se poate aplica pentru grade de descompunere cuprinse în domeniul 0,1—0,7. Limita superioară a intervalului (0,7) este situată în apropierea punctului de inflexiune a curbei T.G.

Valoarea fracționară a ordinului de reacție arată că descompunerea termică decurge în etape, cu participarea unor produși intermediari radicalici, în concordanță cu schema de reacție propusă de H i r s c h [5].

Acesta consideră că, într-o primă etapă a descompunerii benzofenonazinei, se formează radicalul benzhidrilideniminic, care se poate transforma, fie în benzhidrilidenimină, fie în benzonitril și în radicalul fenil. La rîndul său, radicalul fenil inițiază alte procese care duc, în final la reformarea radicalului benzhidrilideniminic. În acest mod, ciclul de reacție se repetă. Mecanismul în lanț prezentat aici poate explica, de asemenea viteza mare de descompunere a substanței.

Din panta dreptei (fig. 2) s-a calculat o energie de activare de 12,4 kcal / mol. Metoda încălzirii hiperbolice duce la o valoare apropiată de 13,5 kcal / mol.

Ecuația (2) nu se verifică satisfăcător pentru grade de conversie >0,7, deoarece cinetica procesului se schimbă ca urmare a reacțiilor de recombinare a radicalilor, corespunzător întreruperii lanțului de reacție.

Valoarea energiei de activare aparentă, obținută experimental, caracterizează procesul cel mai lent, determinant de viteză. În cazul de față, acest proces corespunde ruperii legăturii >N—N< din molecula de benzofenonazină, cu formarea radicalului benzhidrilideniminic. Întrucît celelalte etape au loc cu participarea radicalilor, ele se caracterizează prin energii de activare mici.

În concluzie, comportarea cinetică a reacției de descompunere a benzofenonazinei este caracteristică proceselor radicalice care decurg în mai multe etape. Acest rezultat este în concordanță cu mecanismul propus de H i r s c h [5].

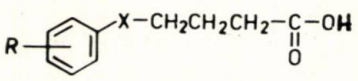
Bibliografie

1. C u r t i u s, T. și J a y, R. J. prakt. Chem. **39**, 1889, p. 45.
2. P a s c a l, P. și N o r m a n d, L. Bull. Soc. Chim. Fr. **11**, 1912 p. 21.
3. Z i m m e r m a n, H. E. și S o m a s e k h a r a, S. J. Am. Chem. Soc. **82**, 1960 p. 5 865.
4. O n c e s c u, T., C o n t i n e a n u, M. și B ă l ă c e a n u, G. Rev. Roumaine Chim. **17**, 1972, p. 213.
5. H i r s c h, S. S. J. Org. Chem. **32**, 1967, p. 2 433.
6. B u u-H ö i, N. P. și S a i n t-R u f G e r m a i n. Bull. Soc. Chim. Fr. **1**, 1970, p. 343.
7. B e r g, L. V i v e d e n i e v Termografiu Izd. Acad. Nauk S.S.S.R. Moscva. 1961, p. 223 și 229.
8. C o a t s, A. W. și R e d f e r n, P. J. Nature **21**, 1964, p. 68.
9. F ă t u, D. și S e g a l, E. Rev. Roumaine Chim. **16**, 1971, p. 343.

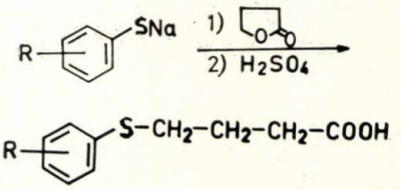
N. Arsenescu și I. I. Bădilescu

Sinteza și spectrele de absorbție I. R. ale unor acizi γ-fenilmercaptobutirici substituiți *

În legătură cu o altă lucrare, a fost necesar să se prepare o serie de acizi γ-fenilmercaptobutirici substituiți, (*I*, *X* = *S*) și cu această ocazie, s-au obținut zece compuși, prezentați în tabela 1.



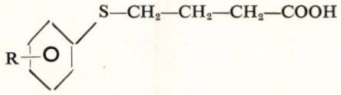
Calea cea mai convenabilă de acces la acizii de tipul I, (*X* = *O*, *S*), o constituie reacția dintre γ-butirolactonă și (tio)fenoxizi alcalini, aplicată de Reppe și colaboratorii [1] la prepararea acidului γ-fenilmercaptobutiric și a unor acizi γ-fenoxibutirici. Procedeul descris de Reppe și colaboratorii a fost aplicat cu succes la obținerea altor compuși din această clasă [2—9]:



Așa cum s-a mai arătat [5], reacția dintre γ-butirolactonă și (tio)fenoxidul alcalin, implică scindarea legăturii alchil — oxigen, cu toate că deschiderea ciclului lactonic poate avea loc și prin ruperea legă-

Tabela 1

ACIZI γ-FENILMERCAPTOBUTIRICI

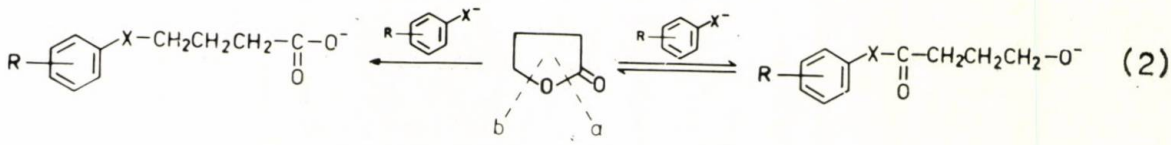


Nr.	R	Randament, %	P. t. °C	P.t., lit. °C	Literatură	$\nu_{C=O}$
1	H	92	69—70	69—71	[1, 4, 6, 7, 9]	1705
2	2-CH_3	75	72—73	—	—	1691
3	4-CH_3	70	81—82	82,5—84,0	[4, 7, 8, 11]	1705
4	4-OCH_3	90	73—74*	73—75	[7]	1708
5	4-Cl	70	107—108	107—108	[4, 7]	1692
6	4-Br	68	111—114	118	[10]	1693
7	4-J	78	125—128	—	—	1696
8	4-O-C_6H_5	75	78—79,5	—	—	1696
9	4-S-C_6H_5	55	95—96	—	—	1700
10	4-S-C_6H_5Br (4')	58	91—91,5	—	—	1696

* Recristalizat din tetraclorură de carbon.

* Lucrare prezentată la Sesiunea de comunicări științifice a Institutului Pedagogic de 3 ani, Pitești, 23—24 ian. 1971.

turii acil — oxigen. Rezultatul se explică ușor, dacă se admite existența a două reacții concurente, ambele catalizate de ionul (tio)fenoxid:



Reacția care are loc în urma deschiderii ciclului lactonic prin scindare acil — oxigen, (*a*), este rapidă și reversibilă, pe cînd reacția care decurge în urma ruperii legăturii alchil — oxigen, deși mai lentă, este ireversibilă și duce la formarea sării de sodiu a acidului *I* (*X* = *S*) corespunzător.

Mecanismul prezentat a fost propus de T r a y n e l i s și L o v e [6], care au obținut acidul γ-fenilmercaptobutiric (*I*, *X* = *S*, *R* = *H*), prin două variante ale procedeului descris de R e p p e. Printr-o altă variantă a procedeului amintit, K r e s z e și colaboratorii [7] au preparat o serie de acizi γ-fenilmercaptobutirici *p*-substituiți, însă timpul de reacție era de 12 ore. Același timp lung de reacție este indicat și de K u k a l e n k o [4] într-un articol publicat recent.

Într-o altă lucrare [5], s-a arătat că mersul reacției dintre γ-butirolactonă și fenoxizi alcalini depinde, mai ales, de raportul molar γ-butirolactonă — fenoxid și de temperatura de lucru. În lucrarea citată, s-a arătat că utilizarea unui exces de γ-butirolactonă și eliminarea alcoolului (folosit la prepararea fenoxidului) permit efectuarea reacției la temperatura de reflux a γ-butirolactonei (> 200°), micșorîndu-se substanțial timpul de reacție necesar. În cazul tiofenolilor, reacția este și mai rapidă, durata reacției reducîndu-se la numai 30—45 min. fără ca randamentul în produs să scadă prea mult.

Compușii obținuți printr-una din variantele de lucru prezentate în continuare sînt substanțe cristaline, care se recristalizează cu ușurință din eter de petrol sau amestec benzen — eter de petrol. Punctele de topire ale acizilor γ-fenilmercaptobutirici sintetizați și comparația cu datele din literatură se prezintă în tabela 1.

În ceea ce privește absorbția de infraroșu, compușii obținuți au spectre foarte asemănătoare. În afară de absorbția puternică din domeniul 2500—3500 cm^{-1}, caracteristică acizilor carboxilici și a benzii de absorbție de la circa 1700 cm^{-1}, caracteristică vibrației de întindere a legăturii C = O, frecvențele de vibrație ale altor benzi de absorbție (de intensitate remarcabilă), prezente în spectrele I.R. ale acizilor γ-fenil-mercaptobutirici studiați, au valori situate în jurul următoarelor numere de undă: 1475, 1450, 1430, 1405, 1385, 1320, 1305, 1245, 1200, 1115, 1090, 1021, 1010, 930, 825, 745, 670 și 520 cm^{-1}. Atît spectrele de absorbție în infraroșu, cît și analiza elementară (pentru compușii noi), au fost în acord cu structurile compușilor obținuți în această lucrare.

Partea experimentală

Punctele de topire ale compușilor obținuți sînt necorectate. Spectrele de absorbție I.R. au fost obținute cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin-Elmer 621, pastilă în KBr. Sintezele s-au făcut printr-una din următoarele variante:

Varianta A. La o soluție de tiofenol (1 mol) în alcool etilic absolut (400 ml) se adaugă 1 atom-g sodiu și soluției astfel obținute i se adaugă γ-butirolactonă (1,5 moli) într-o singură porție. Amestecul de reacție se încălzește, sub agitare, menținîndu-se la reflux timp de 1—2 ore. Uneori, la cîteva minute după adăugarea γ-butirolactonei, se observă apariția unui produs cristalin, care poate împiedica agitarea. Masa de reacție se dizolvă în cantitatea minimă de apă caldă, soluția răcită se acidulează, iar acidul γ-fenilmercaptobutiric care precipită se separă, se spală pe filtru cu apă și se usucă la aer. Randament în produs brut, peste 85 %.

Varianta B. La o soluție de etilat de sodiu (preparată din 23 g sodiu și 300 ml alcool etilic absolut) se adaugă, sub agitare, tiofenolul corespunzător (1 mol) dizolvat în cantitatea minimă de alcool etilic absolut. Se adaugă apoi, 1,5 moli γ—butirolactonă, se îndepărtează alcoolul etilic prin distilare și apoi se încălzește la reflux circa 45 min, după care se prelucrează după cum s-a arătat.

Bibliografie

1. R e p p e, W. L i e b i g s Ann. Chem., **596,** 1955, p. 194.
2. M e l n i k o v, N. N. și K u k a l e n k o, S. S., Zhur. Obshchei Khim., **29,** 1959, p. 3 744.
3. * * * Brevet Brit., 794156, 1958. Chem. Abstr., **53,** 1959, p. 227a.
4. K u k a l e n k o, S. S. Zhur. Org. Khim., **6,** 1970, p. 680.
5. B ă d i l e s c u, I. I. Rev. Chim. (București), **20,** 1969, p. 11.
6. T r a y n e l i s, V. J. și L o v e, R. F., J. Org. Chem., **26,** 1961, p. 2 728.
7. K r e s z e, G., S c h r a m m, W. și C l e v e, G., Chem. Ber. **96,** 1961, p. 2 060.
8. * * * Brevet German, 840, 996, 1943. Chem. Zentr., **287,** 1953.
9. T r u c e, W. E. și M i l i o n i s, J. P., J. Amer. Chem. Soc., **74,** 1952, p. 974.
10. C a g n i a n t, P. și C a g n i a n t, D., Bull. soc. chim. France, **1966,** p. 3 674.
11. * * * Brevet Brit., 1112681, 1968. Chem. Abstr., **69,** 1968, p. 35 979.

Marcela Musa

Cuva pentru studiul catalizatorilor solizi, la temperatură joasă, prin spectrometrie în infraroşu

Spectrometria optică este una dintre cele mai *versatile* şi mai informative tehnici utilizate în studiul stărilor energetice de la suprafaţa catalizatorilor solizi. Prin alegerea unor reacţii test potrivite, ea permite decelarea intermediarilor ce apar în reacţie, procură, deci, informaţii privind mecanismul reacţiei, stabileşte natura centrilor activi, permite urmărirea influenţei tratamentelor termice asupra acestora, evidenţiază rolul promotorilor etc. Alături de celelalte metode fizico-chimice, spectrometria optică este o metodă modernă de investigare, indispensabilă în procesul de studiu, elaborare şi exploatare a catalizatorilor.

Catalizatorii solizi, materiale fin dispersate pentru a prezenta în reacţie o suprafaţă cît mai mare, se pregătesc pentru măsurătorile spectrale în infraroşu după diferite tehnici descrise în literatură, [1, 2, 3]. Tehnica utilizată de către autoare în laborator este aceea a pastilării fără liant [4]. Această metodă, prin care proprietăţile texturale nu se modifică semnificativ pînă la presiuni de 7 t / cm^2, apropie condiţiile experienţelor de laborator de cele din reactoarele propriu-zise.

În ultimul timp, au apărut studii în care se urmăresc distribuţiile centrilor activi în funcţie de temperatură, în intervalul 77—300°K, [5] (şi bibliografia de la 1 la 6 din [5]). Spectrele se înregistrează la temperatura camerei şi cea a azotului lichid, înainte şi după efectuarea chemisorbţiei, moleculele adsorbite fizic eliminîndu-se prin evacuare prelungită, la o temperatuıă ce depinde atît de natura substanţei adsorbite, cît şi de natura catalizatorului. Variaţiile în intensitate şi frecvenţa benzilor, apariţia sau dispariţia unora dintre ele din spectrul speciilor chemisorbite, aduc informaţii privind modificările simetriei moleculei şi a naturii legăturilor cu suprafaţa catalizatorului, descriu în fond, în condiţiile de *interacţiuni* date, locurile active.

Întrucît s-a propus să se studieze chemisorbţia pe catalizatori solizi în funcţie de temperatură, de la temperatura camerei pînă la cea a azotului lichid, în laborator s-a realizat o astfel de celulă de reacţie, potrivită pentru măsurători spectrale în infraroşu. În cele ce urmează, se descrie dispozitivul şi se semnalează performanţele lui.

Descriere şi caracteristici tehnice

Cuva este confecţionată din cuarţ, material rezistent la temperaturi mari şi la şocuri termice.

Figura 1 prezintă schiţa de ansamblu a cuvei şi detaliul privind supoıtul probei, *Sp*, cuptoraşul de încălzire, *S*, şi termocuplul *T*, pentru controlul temperaturii.

Principial, cuva este un vas Dewar din cuarţ. Tubul interior se termină printr-o spirală (⌀ = 10 mm) *S*, înfăşurată pe un alt tub *Sp* (⌀ = 30 mm), în care sînt practicate degajări ce permit fixarea probei (28x10x1 mm). În imediata vecinătate a probei, se găseşte sudura caldă a unui termocuplu Pt—PtRh. Pentru reducerea maximă a gradienţilor în probă, aceasta este plasată în cuptoraşul-spirală *S*, la mijlocul lui (lungimea cuptoraşului este de 45 mm). Prin spirala de cuarţ se introduce din exterior, o rezistenţă din sîrmă de Kanthal *K*, spiralată la rîndul ei. Capetele rezistenţei sînt montate într-o priză-dop din teflon, *Tf*, care mai are şi rolul de a limita evaporarea excesivă a azotului lichid, atunci cînd se lucrează la temperatură joasă. Prin priza *Tf*, rezistenţa *K* este conectată la un autotransformator, alimentarea fiind controlată de un releu acţionat de milivoltmetrul cu întrerupători cu mercur, ce indică semnalul termocuplului *T*.

Pentru efectuarea măsurătorilor în domeniul spectral 1 100—5 000 cm^{-1}, cu va este prevăzută cu ferestre de CaF_2, *F*. Tuburile lateıale pe care se aplică ferestrele (fig. 1 A) au fost iniţial eprubete (⌀ = 40 mm) cu baza plană. În aceste feţe plane, s-au practicat deschideri circulare (⌀ = 28 mm), iar coroanele rezultate s-au polisat. Pe acestea, se presează prin intermediul garniturilor inelare *V*, din cauciuc special „VITON", ferestrele *F* din CaF_2. Comprimarea garniturilor dintre ferestre şi coroanele polisate se realizează cu ajutorul flanşelor *P*, strînse pe dispozitivele de răcire prin patru şuruburi. Prin deschiderile etanşate de ferestre se ajunge la suportul probei *Sp*, loc accesibil, cu ajutorul unei pensete lungi; după cîteva încercări de introducere şi scoatere a probei, se obţine suficientă îndemînare pentru efectuarea rapidă şi fără accidente a operaţiei.

Pentru evitarea încălzirii ferestrelor *F* şi a garniturilor *V* în timpul tratamentelor termice, acestea sînt montate la distanţă maximă faţă de cuptoraş, dimensionînd cuva pe direcţia fasciculului optic, astfel încît să încapă în compartimentul probelor spectrometrului UR-10 Carl Zeiss Jena (150 mm). În acelaş scop, pe tuburile-suporţi ale ferestrelor s-au montat dispozitive de răcire concepute în modul următor:

Pe o bucşă *B*, cu un profil ca în figura 1, se strîng două garnituri inelare *G* (din cauciuc), cu două piuliţe *H*. Prin deformarea garniturilor *G*, spaţiul dintre bucşa *B*, garnituri şi tubul de cuarţ se etanşează atît de bine,

Conectarea la instalaţia de vid a cuvei de reacţie se realizează prin intermediul robinetului *Rb* şi a racordajului sferic *Rs*. Etanşeitatea ansamblului permite obţinerea unor presiuni mai scăzute decît 10^{-5} torr. După efectuarea tratamentului termic propus, în condiţii de evacuare sau atmosferă controlată (oxidantă sau reducătoare), se închide robinetul *Rb*, se protejează instalaţia de vid prin închiderea robinetului propriu, iar cuva se desprinde prin dezmembrarea racordajului sferic *Rs*. După înregistrarea spectrului, dacă se urmăiesc alte procese pe aceeaşi probă (chemisorbţie, desorbţie, oxidare, reducere etc.), cuva se readuce pe instalaţia de vid, fără ca proba să intre în contact cu atmosfera, prin evacuare în etape şi deschiderea robinetelor în ordine inversă celei efectuate la desprindere.

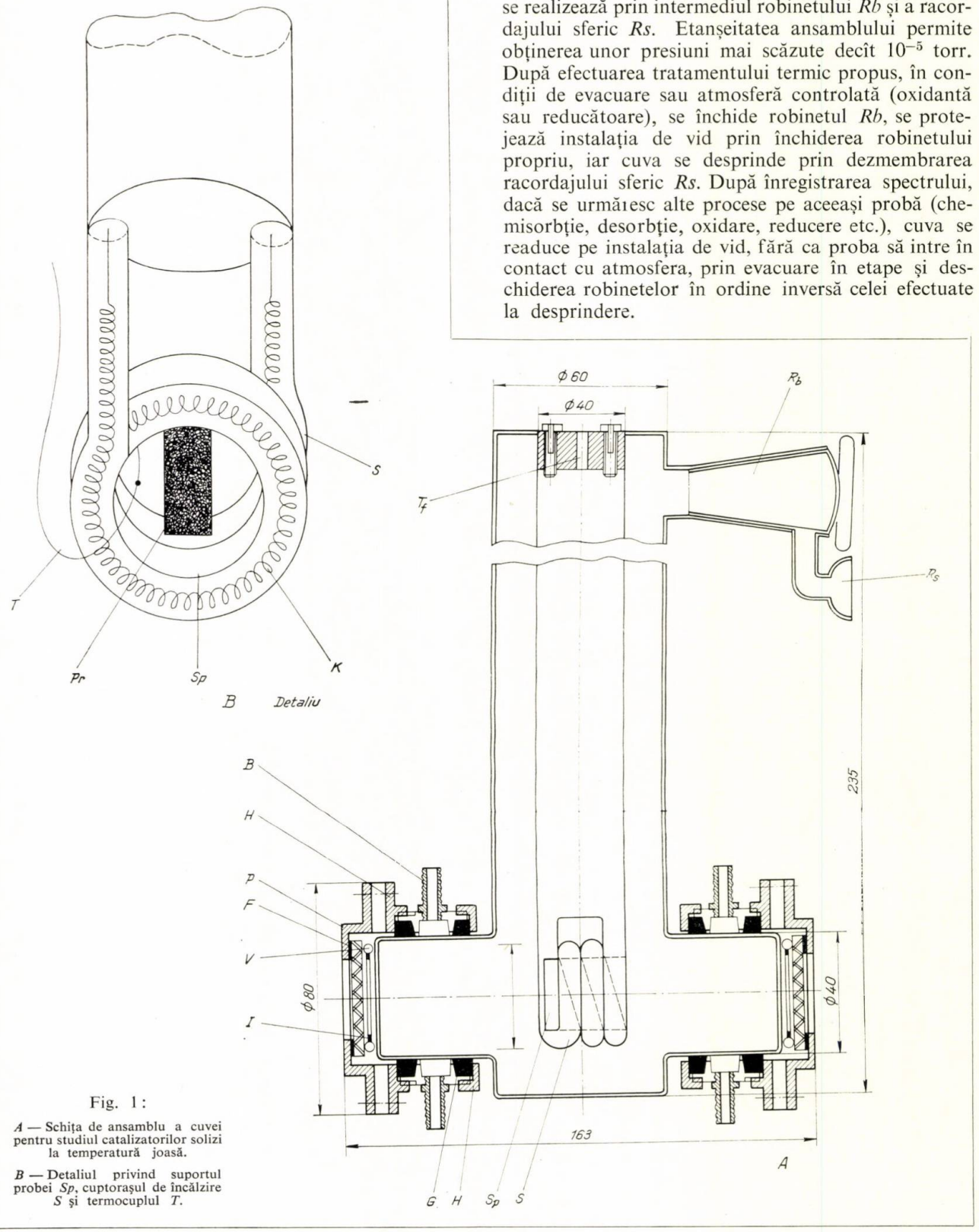


Fig. 1:

A — Schiţa de ansamblu a cuvei pentru studiul catalizatorilor solizi la temperatură joasă.

B — Detaliul privind suportul probei *Sp*, cuptoraşul de încălzire *S* şi termocuplul *T*.

încît prin acesta se poate circula apă de răcire. Alimentarea şi evacuarea dispozitivului de răcire se efectuează prin două ştuţuri diametral opuse, sudate la bucşa *B*. Aderenţa sistemului de răcire la tubul de cuarţ este atît de bună, încît de piuliţa exterioară *H* se fixează şi flanşa *P*, ce presează fereastra de CaF_2.

Pentru efectuarea chemisorbţiei sau a înregistrării de spectre la temperatură joasă, se procedează în felul următor:

Avînd în vedere că la temperatura azotului lichid cuva trebuie să funcţioneze ca un vas Dewar, înainte de a aduce proba la temperatură scăzută, se realizează

în cuvă o presiune cît mai joasă ($< 10^{-5}$ torr). Dopul de teflon *Tf* este prevăzut cu un orificiu, prin care intră o pîlnie ce permite umplerea cuvei cu azot lichid. Întrucît contactul dintre spirala de cuarț *S* și probă se realizează prin intermediul suportului *Sp*, este necesar să treacă 15—20 minute de la turnarea azotului pînă la înregistrarea spectrului, timp în care se atinge temperatura minimă în probă. În instalația de măsură UR-10, nu este necesară ventilarea ferestrelor pentru evitarea condensării vaporilor de apă pe acestea, întrucît ele sînt plasate la distanță mare de tubul central rece, sînt izolate de acesta prin vidul înaintat din celulă, iar pereții exteriori ai cuvei sînt chiar încălziți de sistemul de termostatare al aparatului.

Pentru ca probele să se așeze în același loc în fascicolul de radiație I.R., celula se fixează, cu ajutorul unor cleme, într-un suport adaptat acestui scop, similar suportului original al cuvelor.

Dacă probele sînt suficient de subțiri și transparente, domeniul de studiu al speciilor chemisorbite poate fi extins către vizibil. De regulă însă, intervalele spectrale vizibil și ultraviolet sînt investigate în cazul catalizatorilor solizi cu suprafață specifică mare, deci puternic difuzanți, prin metoda reflexiei difuze și nu prin transmisie [6].

Concluzii

Cuva realizată în laborator prezintă următoarele caracteristici:

1. Proba de catalizator oxidic, presată fără liant, poate fi supusă unui tratament termic îndelungat, 10—12 ore, la orice temperatură din intervalul 300—1000°K, în atmosferă controlată — oxidantă sau reducătoare — sau în condițiile unui vid înaintat, $< 10^{-5}$ torr.

2. În timpul tratamentului termic proba se găsește în contact numai cu suportul de cuarț, evitîndu-se orice piesă metalică în vecinătatea ei, ceea ce înlătură posibilitatea impurificării prin transport chimic sau alte procese ce pot avea loc în mediul și temperaturile la care se lucrează.

3. Fără a aduce proba în contact cu atmosfera, aceasta poate fi studiată și la temperaturi scăzute pînă la aceea a azotului lichid, în vederea captării unor intermediari reactivi, instabili și deci neevidențiați spectral la temperaturi mai ridicate etc.

Trebuie specificat că parametrii tehnici enumerați sînt superiori celor ai cuvelor similare descrise în literatură [1, 2 ,3].

Bibliografie

1. Leftin, H. P. și Hobson, M. C.-Jr. Application of Spectrometry to the Study of Catalytic Systems", Adv. in Catalysis, **14**, 1963, p. 115.
2. Mathieu, M. V. Application de la spectrophotométrie infrarouge à la catalyse" Catalyse au laboratoire et dans l'industrie, Ed. Techn. Paris, 1967.
3. Anderson, R. B. „Experimental Methods in Catalytic Research" Academic Press New York and London, 1968.
4. Porter, R. P., Hall, W. X., J. Catalysis, **5**, 1966, p. 366.
5. Schechockhim, Yu. M., Davydov, A. A., Tarasevich, Yu. S. și Keyer, N. P. Jz. Strukt. Khim. (U.R.S.S.), **12**, 1971, p. 56.
6. Wendlandt, W. W. și Hecht, H. G. Reflectance Spectroscopy" Intersc. Publishers, 1966.

◇ ◇ ◇ RECENZIE ◇ ◇ ◇

IÓNSEF MIKA și TIBOR TÖRÖK **„Analytical Emission Spectroscopy" (Spectroscopia de emisie analitică)**. Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1973, pag. 529.

Această carte, apărută în editura Academiei din Budapesta, se ocupă cu un domeniu de largă aplicabilitate a analizei chimice, și anume cu spectroscopia de emisie.

Lucrarea prezintă atît bazele teoretice ale metodei, cît și o serie de informații asupra practicii de lucru în acest domeniu.

Autorii, doi cercetători binecunoscuți, bazîndu-se pe un bogat material bibliografic tratează în amănunt caracteristicile principale ale spectrelor de emisie, sursele de excitare, dispersia luminii, determinarea lungimii de undă, măsurarea intensității liniilor spectrale.

Este de remarcat faptul că lucrarea cuprinde un vast material informativ referitor la acest domeniu, prezentînd astfel interes pentru chimiștii analiști, care lucrează în domeniul spectroscopiei, și faptul că materialul este prezentat în mod sistematic și cu o deosebită acuratețe și claritate.

Cartea poate fi ușor înțeleasă fiind scrisă într-un limbaj științific accesibil și avînd o serie bogată de tabele și de grafice. În acest mod experimentatorul nu numai că poate cunoaște în detaliu această tehnică de lucru, dar are posibilitatea de a o folosi ca un ghid util în munca de laborator.

În comparație cu alte lucrări de acest gen, considerăm că această lucrare prezintă avantajul că într-un volum relativ face cunoscute un maximum de informații asupra acestui domeniu. Deși spectroscopia de emisie este o tehnică destul de veche de analiză, lucrarea de față prezintă actualitate prin îmbunătățirea diverselor tehnici de lucru, ca, de exemplu, folosirea unor noi tipuri de surse de excitare.

Un capitol tratat foarte pe larg este acela referitor la dispersia luminii, capitol care se remarcă printr-o tratare teoretică deosebit de clară și la un nivel superior.

Merită, de asemenea, evidențiat capitolul 5, referitor la măsurarea intensității liniilor spectrale. Și în acest capitol se discută, în primul rînd principiile de bază teoretice, trecîndu-se apoi la discutarea principiilor experimentale.

Subcapitolele referitoare la fotomultiplicatori și la aplicațiile lor, sînt expuse deosebit de clar.

Forma de prezentare grafică a lucrării este foarte îngrijită, iar datele din tabele și grafice sînt extrem de utile pentru înțelegerea în ansamblu a lucrării.

Ținînd seama de cele arătate, am considera de un deosebit interes traducerea lucrării în limba română mai ales datorită faptului că spectroscopia de emisie este una dintre tehnicile de laborator de cea mai largă utilizare la noi în țară.

✧ ✧ ✧ CRONICA ✧ ✧ ✧

PRIMA CONFERINȚĂ DE TRANSFER DE CĂLDURĂ

Iași, 18—20 octombrie, 1973

În zilele de 18, 19 și 20 octombrie 1973 a avut loc la Iași „Prima conferință de transfer de căldură", organizată de către Centrul de cercetări tehnice și fizice din Iași al Ministerului Educației și Învățămîntului, în colaborare cu Catedra de Mecanoenergetică a Institutului Politehnic-Iași. Manifestare științifică de prestigiu, „Prima Conferință de transfer de căldură", destinată prezentării celor mai recente cercetări în domeniul transmiterii căldurii, s-a bucurat de o valoroasă participare a unor oameni de știință și specialiști din țară și de peste hotare.

Tematica conferinței a acoperit, practic, în întregime vastul cîmp de investigații al transferului termic, pornind de la tehnicile de măsurare, cu aprofundarea, în special, a mecanismelor proceselor de transfer termic și ale proceselor de curgere ce condiționează schimbul de căldură și pînă la cele mai recente aplicații constructive sau de calcul.

Cele 70 de comunicări științifice prevăzute în programul conferinței au fost prezentate în cadrul a trei secții de lucru, și anume:

— Secția I — Tehnici de măsură; conducție;
— Secția II-a — Convecție, schimbare de fază, curgere bifazică;
— Secția III-a — Aplicații.

O prezentare exhaustivă a temelor de cercetare și a rezultatelor fiind imposibilă, cronica de față se va limita la indicarea direcțiilor de studiu evidențiate în cadrul conferinței și caracteristice, de altfel, stadiului actual al preocupărilor din domeniul transferului de căldură.

Conductivitatea termică, fenomen elementar al procesului de transfer termic, a fost examinată sub diferite aspecte. Din lucrările prezentate se pot remarca cercetările teoretice privind conductivitatea termică și dependența ei de configurația electronică, precum și semnificația cuantică a conductivității termice electronice (L. Kaiser — Franța). Anomalia termică Jacq a conducției a constituit obiectul unor studii ample prezentate de un colectiv al Institutului Politehnic-Iași (G. D'Albon și E. Jugureanu). Se cuvin citate, de asemenea, studiile privind principiile variaționale ale transferului de căldură (B. Vujanovici-Jugoslavia), precum și o serie de comunicări privind metode de măsură ale conductivității termice, coeficientului de transfer de căldură, dimensiunilor dispersiilor lichid, gaz etc.

Convecția termică este grefată pe un proces de curgere și direct determinată de acesta, ca atare este normal ca în analiza proceselor termice convective punctul de plecare să-l constituie clarificarea procesului hidrodinamic. Un exemplu elocvent în această direcție a fost reprezentat de lucrarea prezentată de prof. E.R.G. Eckert (Statele Unite) în care problema transferului termic în cavități cu pereți parțiali rotitori este soluționată complet, pe baza calculului exact al cîmpului de viteze.

Același procedeu este utilizat și în cazul unor dispersii apă-aer, cu aplicații la calculul turnurilor de răcire (F. Chiriac — Inst. Construcții-București.

Hidrodinamica convecției naturale, structurile create în procesul transferului de căldură și care, la rîndul lor, influențează procesul convectiv au fost studiate prin metode de vizualizare în cadrul Institutului Politehnic-București (A. Irod, O. Smigelschi, R. Mihail).

Studiul sistemelor bifazice aer-apă sau vapori-apă este reprezentat printr-un număr mare de lucrări dedicate fie exclusiv procesului hidrodinamic (V. Pimsner, P. Toma — Inst. Politehnic-București), fie interacțiunii proceselor hidrodinamice și de transfer termic (A. Konorsky — Polonia).

De un deosebit interes s-au bucurat cercetările privind posibilitățile de intensificare a procesului de transfer termic atît prin utilizarea unor procedee speciale, cît și prin modificări constructive aduse utilajelor.

Preocupări remarcabile în această direcție a evidențiat colectivul de cercetători ai Centrului de Cercetări Fizice și Tehnice din Iași. Sub conducerea prof. I. Curievici și D. Peretz, au fost studiate procese de transfer în sisteme bifazice cu barbotare de aer în apă, cu injecție de picături de apă în aer, în condiții de transport pneumatic al solidelor, studiile ducînd la informații teoretice privind mecanismele proceselor și la indicații practice asupra posibilităților de intensificare.

În aceeași direcție sînt îndreptate și studiile aparatelor de transfer termic, a căror suprafață de schimb a fost modificată în scopul promovării transferului termic: schimbătoare de căldură cu aripioare de diverse tipuri (H. Theil, F. Neiss — Inst. Politehnic-Timișoara), schimbătoare de căldură cu ace de sîrmă (Centrul de Cercetări Fizice și Tehnice — Iași), schimbătoare cu bandă răsucită (V. Farello — D. Măciucă — Italia).

De o mare atenție s-au bucurat și lucrările vizînd modelarea matematică a proceselor termice pentru simularea pe calculatoare electronice a acestora. Se pot cita: model electro-analog al unui schimbător de căldură în contracurent (N. Saryal — Turcia); model dinamic al unui reactor chimic cu recirculare (un colectiv al Institutului Politehnic-București), modele de calcul pentru turnuri de răcire etc.

Lucrările prezentate în cele trei secții de comunicări au fost primite cu un deosebit interes de către participanți, generînd de multe ori discuții aprinse privind diferitele aspecte ale cercetărilor efectuate. Numărul mare de lucrări prezentate, ținuta lor științifică, interesul suscitat, multitudinea aplicațiilor ce pot fi întrevăzute ca rezultat al cercetărilor sînt elemente ce permit aprecierea succesului înregistrat de prima Conferință de transfer de căldură de la Iași.

La încheierea lucrărilor conferinței, în cadrul unei ședințe solemne, acad. Cristofor Simionescu, rectorul Institutului Politehnic din Iași, a înmînat profesorului E. R. G. Eckert de la Universitatea Tehnică din Minneapolis, diploma de Doctor Honoris Causa, decernată de către Senatul Institutului Politehnic. Personalitate de frunte a vieții științifice, profesorul Eckert, în cei 50 ani de activitate științifică și didactică și în cele peste 400 lucrări științifice elaborate, a adus contribuții de seamă în domeniul studiului proceselor de transfer de căldură și de masă. De numele prof. Eckert sînt legate rezultate, devenite clasice, în domeniul radiației gazelor, convecției forțate, convecției naturale și suprapunerii convecțiilor, proceselor de transfer de masă cuplate cu procese de transfer de căldură. Institutul Politehnic-Iași este a cincea instituție de învățămînt superior care a acordat profesorului Eckert titlul de „Doctor Honoris Causa".

Nu putem încheia prezenta cronică fără a elogia activitatea neobosită a colectivului de organizare, în frunte cu prof. I. Curievici, care a legat căldura ospitalității ieșene cu rigurozitatea și precizia omului de știință, asigurînd astfel un succes deplin importantei manifestări științifice.

CONSFĂTUIRE TEHNICĂ ÎN DOMENIUL ACIDULUI SULFURIC

Săvinești, 16—17 noiembrie 1973

Între 16 și 17 noiembrie 1973 a avut loc la Săvinești o consfătuire tehnică a cărei temă principală a fost „Sulful materie primă pentru fabricarea acidului sulfuric" organizată de C.N.I.T. — București și M.I.Ch. în colaborare cu C.J.I.T. P. Neamț și C.I.T.-C.F.S. Săvinești.

La această consfătuire au participat specialiști din institutele de cercetări (ICECHIM și ICEMIN) și proiectări (IPRAN și IPROCHIM), reprezentanți ai Ministerului Industriei Chimice, specialiști ai unităților de producție a acidului sulfuric (Năvodari, Turnu Măgurele, Valea Călugărească) și C.F.S. Săvinești, precum și cadre didactice din învățămîntul superior.

În cuvîntul său de deschidere a lucrărilor consfătuirii, ing. V. B e l i z n a , directorul general al Centralei industriale de fire și fibre chimice, a arătat importanța și rolurile unor astfel de acțiuni menite să ducă la un schimb de experiență între cadrele de specialitate.

Informările prezentate în cadrul consfătuirii au abordat probleme privind situația și perspectivele dezvoltării industriei de acid sulfuric pe bază de sulf din țara noastră, precum și realizarea unor măsuri stabilite pentru industria acidului sulfuric, la consfătuirea din 15 mai 1973 de la Valea Călugărească.

Dintre lucrările prezentate în prima zi a consfătuirii menționăm în mod special:

„Valorificarea minereului de sulf din Munții Călimanului" susținută de ing. Opriș Val. de la IPROMIN și „Informare cu privire la proiectarea și realizarea primei instalații de acid sulfuric din România" prezentată de dr. ing. Ciobanu N. de la IPRAN. Deosebit de interesantă a fost lucrarea elaborată de ing. Budici Georgeta de la ICECHIM privind „Unele aspecte ale valorificării minereului de sulf", care a prezentat situația și tendințele actuale pe plan mondial precum și unele realizări din țara noastră în acest domeniu.

În cea de a doua zi, lucrările consfătuirii au continuat cu informări și discuții referitoare la realizarea măsurilor stabilite la consfătuirea din 15 mai de la Valea Călugărească, la care au participat, în special, specialiștii din unitățile producătoare de acid sulfuric.

La încheierea lucrărilor consfătuirii tov. ing. Hosu de la M.I.Ch. și tov. ing. Sorin Theodor de la IPRAN au scos în evidență necesitatea unor asemenea întîlniri, precum și rolul acestora în dezvoltarea schimbului de vederi între specialiștii care lucrează în domeniul acidului sulfuric.

EXPOZIȚIA STATELOR UNITE ALE AMERICII — USATECH—'73,12—16

noiembrie, București

În ziua de 12 noiembrie a.c., în cadrul complexului expozițional al Tîrgului internațional București, a fost inaugurată expoziția S.U.A., consacrată tehnologiei și echipamentului în industria petrochimică.

Expoziția a fost organizată între 12—16 noiembrie a.c. de Ministerul Comerțului al S.U.A. în colaborare cu Ambasada Statelor Unite la București.

Ea a fost deschisă de către **Robert I. Martens,** însărcinatul cu afaceri ad-interim al S.U.A. la București. Din partea R. S. România a luat cuvîntul **Mihail Florescu**, ministrul industriei chimice din România.

La solemnitate au participat reprezentanți ai unor ministere economice, de asemenea, institute de cercetări și centrale industriale din Capitală.

Un număr de 25 de firme americane de specialitate au prezentat produse, procedee tehnologice și utilaje specifice industriei petroliere și petrochimice.

Expoziția a constituit un fructuos schimb de experiență și de informații în probleme de specialitate și de marketing între S.U.A. și România, țări cu o veche tradiție în extracția și prelucrarea petrolului.

În cadrul standurilor au putut fi vizionate o gamă variată de echipamente, procedee tehnologice în domeniul rafinării petrolului, în petrochimie, precum și o serie de produse chimice și materiale utilizate în aceste sectoare, ca și aparatură de control și automatizare. Printre acestea menționăm cromatografe cu gaz, electrozi de ioni, contoare de *p*H, spectrofotometre etc.

În domeniul prelucrării datelor, expoziția a prezentat printre exponatele sale calculatoare electronice cu program, înregistratoare grafice **x-y**, aparatură numerică pentru strîngerea datelor, înregistratoare rapide de date etc.

Firma Foxboro Campany a fost prezentă la expoziție cu o gamă largă de aparate de măsură și control în cadrul unor procese variabile, cum sînt: fluxul, temperatura, presiunea, nivelul lichidului, măsurarea *p*H-ului etc.

Firma Standard Oil Company (Indiana) a prezentat în cadrul expoziției un bogat material ilustrativ referitor la procedeele tehnologice elaborate de unitățile operative ale firmei AMOCO în domeniul prospectării, producerii, rafinării de petrol și gaze naturale, precum și cel al industriei petrochimice. Un sector special este consacrat activității de cercetare, de stabilire a unor procedee tehnologice și aplicării acestora în practică.

Tehnicile aplicate de firmă vizează, de asemenea, optimizarea valorificării acestor importante resurse naturale.

Din exponatele firmei Standard Oil din Indiana au reieșit preocupările sale referitoare la ocrotirea mediului înconjurător, producția de lubrifianți, aditivi, îngrășăminte, detergenți, solvenți, ceruri și parafine, cărbune superactiv, precum și proteine din petrol.

Firma Sealol Corporations a prezentat o gamă largă de fitinguri destinate proceselor în care sînt implicate fluide de înaltă viscozitate și cu un pronunțat caracter abraziv, precum și fitinguri de teflon pentru pompe. Ele sînt utilizate, în special, în procese de prelucrare a polimerilor vîscoși, cum ar fi polipropilena, clorura de polivinil, polietilena, latexul și stirenul, a fluidelor termosenzitive, cum sînt: oxidul de etilenă, bisfenolul etc. Aceste fitinguri pot lucra la temperaturi deosebit de înalte (pînă la 800°F).

Pe lîngă acestea, în cadrul expoziției au mai fost prezentate sifoane de abur, filtre, produse pentru transferul energiei calorice, lichide ignifuge și procedee de combatere a incendiilor în industria petrochimică, aparate de măsură și control ale firmei Perkin Elmer Corporation utilizate în rafinăriile de petrol și gaze naturale.

De asemenea, au mai fost expuși noi catalizatori utilizați în rafinarea petrolului, în industria petrochimică și a materialelor plastice.

Și-au mai prezentat produse firmele: Air Products Chemicals, Inc. Houndry Division, Armstrong Machine Works, Beckman Instruments Inc., Computer Design Corporation, Engelhard Minerals Chemicals Corp., Gulf Research Development Co., Harshaw Chemical Company, Monsanto, Orion Research Incorporated, Phillips Petroleum Company, Tenneco Chemicals Inc., The M. W. Kellogg Company, Thermon Manufacturing Company, Universal Oil Products Company, Vidar Corporation.

În cadrul expoziției au fost organizate simpozioane unde au fost prezentate referate pe temele: „Pregătirea lucrărilor din industria petrochimică", „Optimizarea producției de etilenă cu ajutorul cromatografiei industriale de gaz". „Petrochimia — sursă de bunuri de consum" ș.a., la care a participat un număr însemnat de specialiști din țara noastră.

Expoziția USATECH-'73 a oferit o imagine globală a stadiului actual al industriei petroliere și petrochimice din S.U.A.

EXPOZIȚIA DE MAȘINI ȘI INSTALAȚII DIN REPUBLICA POPULARĂ POLONĂ

În incinta Tîrgului Internațional — București, în perioada 19—28. XI. 1973 a fost organizată Expoziția de mașini și instalații din Polonia. Expoziția a urmărit să informeze partenerii români asupra posibilităților existente pentru dezvoltarea mai departe a colaborării dintre cele două state, punîndu-se un accent deosebit asupra dezvoltării legăturilor de cooperare și de specializare.

Festivitatea de deschidere a avut loc în prezența lui Stanislav Dlugosz, prim-adjunct al ministrului comerțului exterior și Iosif Krolikowski, vicepreședintele Camerei de Comerț, din partea polonă, și a tovarășilor Constantin Stanciu, adjunct al ministrului comerțului exterior și Roman Moldovan, președintele Camerei de Comerț, din partea română. De asemenea, au fost de față Wojtasik Wladyslaw, ambasadorul Poloniei la București, șefi ai altor misiuni diplomatice și alte persoane oficiale.

Pe o suprafață de circa 2000 m^2, expoziția a reunit produsele a 8 întreprinderi de comerț exterior poloneze.

Astfel, Întreprinderea BUMAR a expus mașini și utilaje moderne pentru lucrări de construcții și rutiere, Întreprinderea KOPEX — specializată în mașini, utilaje și prestații în domeniul industriei extractive, al lucrărilor de foraj și al construcției de mine — a expus utilaje electrotehnice pentru industria extractivă, un sistem modern pentru măsurarea concentrației de gaz metan, echipamente de salvare, pompe (de ebataje, de evacuare a apei și de adîncimi), utilaje de foraj, transportoare etc.

METRONEX a prezentat aparate de laborator (balanțe, ultrametre, dozimetre etc.), aparate pentru tehnica nucleară (aparat cu izotopi pentru măsurarea densității, defectoscop pe bază de uraniu etc.), utilaje de birou și de informatică POLIMEX-CEKOP, întreprindere exportatoare de mașini, utilaje și echipamente industriale complete pentru sectorul de chimie, agricultură, alimentar, lemn și celuloză, a prezentat mașini pentru industria de plăci PFL și PAL, pentru industria celulozei și hîrtiei, mașini pentru prelucrarea lemnului.

Intreprinderea POL-MOT a prezentat cele mai noi tipuri de autovehicule, utilaje pentru garaje, pentru stații de întreținere a autovehiculelor, ateliere auto.

De asemenea, au mai expus Intreprinderea PEZETEL—motor de avion, METALEXPORT — mașini-unelte cu comandă numerică pentru industria constructoare de mașini. CENTROMOR a fost prezentă cu un stand informativ în domeniul navelor marine.

Totodată a fost organizat un simpozion tehnico-științific care a prezentat lucrări ale specialiștilor polonezi cu renume. Cele 10 referate prezentate au dat posibilitatea cunoașterii mai largi a principalelor realizări ale industriei poloneze într-o serie de domenii importante.

Manifestările organizate au avut scopul să pună în valoare noi posibilități de conlucrare între țările noastre. Ele vor

contribui la adîncirea cunoașterii reciproce și la dezvoltarea relațiilor dintre România și Polonia.

NOI CERCETĂRI ȘI REALIZĂRI IN CHIMIA ITALIANĂ CONTEMPORANĂ

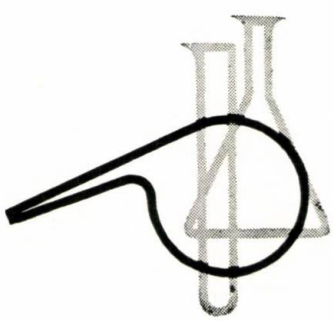
București, 19—22 noiembrie 1973

Institutul italian de comerț exterior în colaborare cu Agenția română de publicitate internațională PUBLICOM, au organizat un ciclu de conferințe tehnice pe tema: „Noi cercetări și realizări în chimia italiană contemporană".
Au participat reprezentanți ai Institutului italian de comerț exterior, ai Agenției române de publicitate internațională PUBLICOM, specialiști din Ministerul industriei chimice, din institutele de cercetare și proiectare, din întreprinderile MICh, precum și din învățămîntul superior.
În cadrul acestui ciclu de conferințe, specialiștii din partea unui grup de firme din Italia au prezentat referate în domeniul:
„Aspecte ale sistemului productiv în industria chimică italiană cu referiri la industria petrochimică", de prof. dr. G. Ferraiolo; „Tendințe în dezvoltarea unei petrochimii de avangardă: Parafinele N" de dr. ing. V. Cariati; „Rafinăria petrochimică" de dr. ing. G. Busacca; „Tendințe în dezvoltarea industriei firelor și fibrelor sintetice și artificiale" de dr. ing. E. Crosio; „Elastomerii Etilen-Propilen Dutral Ter (EPDM) produse Montedison S.p.A. și sectoarele de aplicare" de dr. ing. R. Castelli; „Raționalizarea metodelor de producție a condensatelor de oxid de etilenă și/sau oxid de propilenă conform proceselor de la PRESSINDUSTRIA", de dr. ing. P. Stranio; „Legăturile izolante pentru prevenirea coroziunilor la conductele metalice îngropate sau în imersiune" de dr. ing. L. Bagnulo; „Corozimetrul Magna" de dr. ing. A. de Leone; „Un principiu fundamental pentru cele două metode de producere a ureii" de dr. ing. U. Zardi; „Fosfatarea la rece cu strat de Zn-Mn, ca tratare prevopsire pentru industria automobilistică și a aparatelor electrocasnice" de dr. ing. M. Rocca.
Referatele expuse au suscitat un deosebit interes în rîndurile publicului auditor care au dus la discuții și schimburi de păreri între specialiștii români și italieni.

EUROPLASTIQUE 74—EUROCAOUTCHOUC

Expoziție internațională

Între 5 și 12 iunie 1974 va avea loc la Paris expoziția internațională a industriilor materialelor plastice și a cauciucului, în cadrul salonului internațional EUROPLASTIQUE 74 EUROCAOUTCHOUC.
Această manifestare, care are loc din patru în patru ani, începînd din anul 1962, reunește industriile al căror obiect este producerea și transformarea materialelor plastice și a elastomerilor:
— elaborarea și vînzarea materiilor prime;
— construcția și distribuirea mașinilor și echipamentelor.
— concepția, fabricarea și difuzarea produselor transformate, în toate sectoarele de aplicație, în special în construcții, construcții navale, automobile, aeronautică, fabricarea jucăriilor și a mobilei.
În lume sînt 29 de expoziții de materiale plastice, și de cauciuc, dintre care numai patru au aprobarea Comitetului european al constructorilor de mașini: Europlastique la Paris, Kunststoffe la Düsseldorf, Interplas la Londra și la Milano.
Industria materialelor plastice cunoaște o dezvoltare rapidă în toate sectoarele — consumul mondial de materiale plastice crește cu încă 13% în fiecare an.
Salonul internațional din acest an va ocupa o suprafață totală de 160 000 m², dintre care 105 000 m³ acoperită. Noutățile vor fi puse în valoare, iar produsele artistice vor fi expuse într-un stand special.
Constructorii de mașini ocupă 75% din spațiu (față de 68% în anul 1970). Expozanții străini, reprezintă 50% și provin din 20 de țări diferite, dintre care Republica Federală Germania ocupă primul loc 37,5%, urmată de Italia 27%, Marea Britanie 11% și S.U.A. 6,5%.
Cu ocazia acestei manifestări va avea loc și cea de-a patra Conferință europeană de materiale plastice și cauciuc, organizată de Societatea de chimie industrială, cu concursul Asociației franceze a inginerilor specialiști în cauciuc și materiale plastice (A.F.I.C.E.P.), al Centrului de studii al materialelor plastice, al Conservatorului național de arte și meserii și a instituțiilor de învățămînt, de studii și de cercetări în domeniul materialelor plastice și al cauciucului, între 9 și 7 iunie, în noul palat al congreselor din Centrul Internațional din Paris.
Programul cuprinde ședințe plenare, comunicări și mese rotunde. Două zile vor fi consacrate în special materialelor plastice și cauciucului, celelalte ședințe comune fiind consacrate problemelor polimerilor înalți. Toate conferințele vor fi traduse simultan în limbile franceză, engleză și germană.



D. Negoiu, V. Fodoreanu

PORȚELANUL SANITAR CU SPODUMEN

Dezvoltarea industriei porțelanului urmărește obținerea unor noi produse competitive, calitativ și ca preț, ca urmare a reducerii temperaturii de ardere și a duratei procesului de sinteză.

Posibilitatea realizării acestor performanțe este limitată, înainte de toate, de actuala compoziție, ca și de unele condiții pe care masa trebuie să o îndeplinească pe parcursul actualului proces tehnologic de fabricație. Actualul porțelan sanitar este obținut din substanțe caolino-argiloase, cuarț și diferite varietăți de feldspați, în urma unui proces termic de sinteză, proces care are loc la temperatura de 1 280—1 300°C, cu o durată a ciclului de ardere de 24 h. Compoziția chimică este a unui alumino-silicat de calciu, magneziu, potasiu și sodiu.

Cercetările efectuate pînă acum, în vederea atingerii obiectivului amintit, au folosit ca fondanți: oxidul de calciu, nefelinul, sienitul, wolastonitul și chiar sticla calco-sodică [1], dar rezultatele de laborator nu au fost confirmate de practica industrială.

În această lucrare s-a propus folosirea, în același scop, a spodumenului ($Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$), ce constituie și o bogăție naturală a țării noastre, încă nevalorificată.

Studiu teoretic

Folosind metoda de calcul elaborată de A. S. Berejnoi [2], precum și datele din literatură, rezultă că, în cadrul sistemului cuaternar Li_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2, numai următoarele subsisteme cuaternare (fig. 1) pot forma mase tehnice aluminosilicoase:

I $LAS_6 - CAS_2 - A_3S_2 - S$
II $LAS_6 - CAS_2 - CS - S$
III $LAS_6 - LC_3S_6 - CS - S$
IV $LAS_6 - LC_3S_6 - LS_2 - S$
V $LAS_6 - CAS_2 - A_3S_2 - A$

Analiza echilibrelor termice ale acestor subsisteme studiate de E. E. Eithel [1], R. S. Sosman [3], N. A. Toporov [4], E. M. Levin [5], J. F. Schairer [6], R. Ray și E. F. Osborn [7], M. Krishna, A. Murthy și F. A. Hummel [8] și F. Y. Galakov [9] arată că numai subsistemul LAS_6—CAS_2—A_3S_2—S cuprinde mase ceramice cu cele mai scăzute temperaturi de sinteză. Masele studiate în subsistemele II, III, IV și V posedă temperaturi de formare de peste 1 400°C.

În vederea situării suprafețelor cuaternare divariante ale compartimentului de cristalizare primară a silicei, s-au studiat relațiile de echilibru termic ale maselor care se găsesc cît mai aproape de suprafața divariantă.

S-au alcătuit 20 de compoziții de mase (P_1—P_{20}) care au fost arse la 1 380°C. Rezultatele probelor experimentale privind cristalizările primare ale compușilor fazali, precum și ale probelor de cristalizare de pe suprafețele divariante (la intersecția secțiunii de 70% SiO_2 în sistemul cuaternar, secțiune caracteristică actualelor mase de porțelan sanitar), ne permit trasarea diagramei originale de echilibru fazal (fig. 2).

Curbele liquidus univariante, punctele invariante cuaternare și relațiile lor cu punctele invariante din sistemele ternare limită și cu punctele de pătrundere din secțiunea cu 70%SiO_2, reprezentate sub formă de diagramă Schairer, se observă în figura 3.

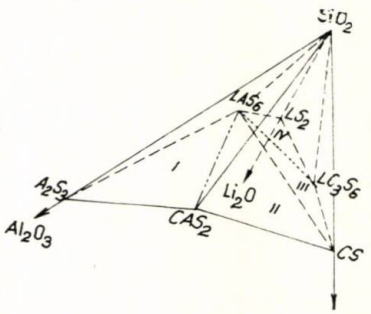


Fig. 1. Subsistemele I, II, III și IV cu conținut ridicat în SiO_2.

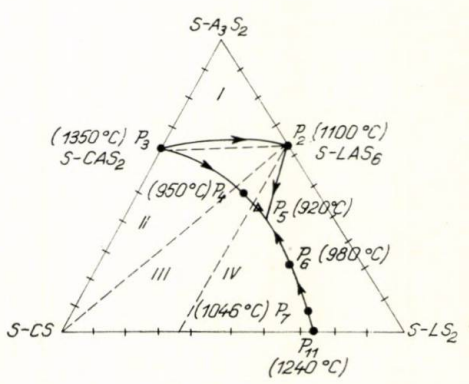


Fig. 2. Punctele de pătrundere și suprafețele de cristalizare primară din secțiunea cu 70% SiO_2 în sistemul Li_2O — CaO — Al_2O_3 — SiO_2.

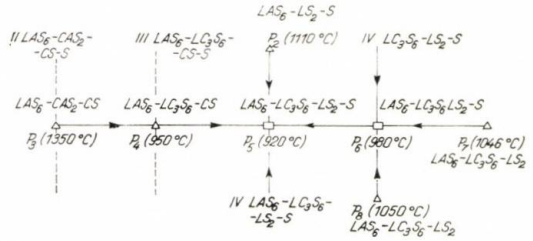


Fig. 3. Diagrama Schairer indicînd curbele liquidus univariante cuaternare şi relaţiile lor cu punctele invariante cuaternare.

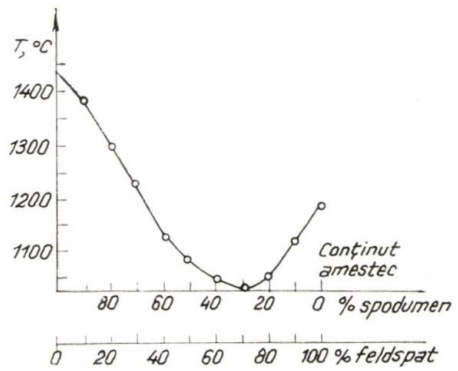


Fig. 4. Temperaturile de fuziune ale amestecurilor spodumen -feldspaţi sodici.

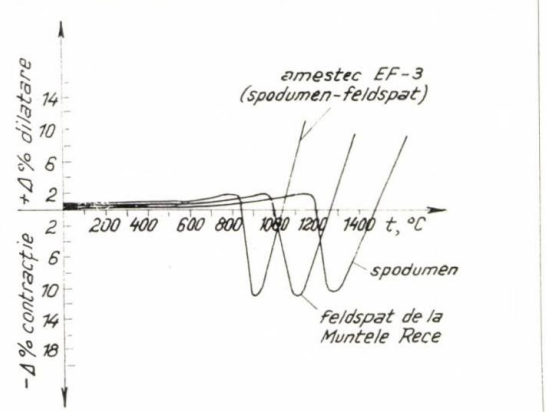


Fig. 5. Curbele dilatometrice pentru fondanţi.

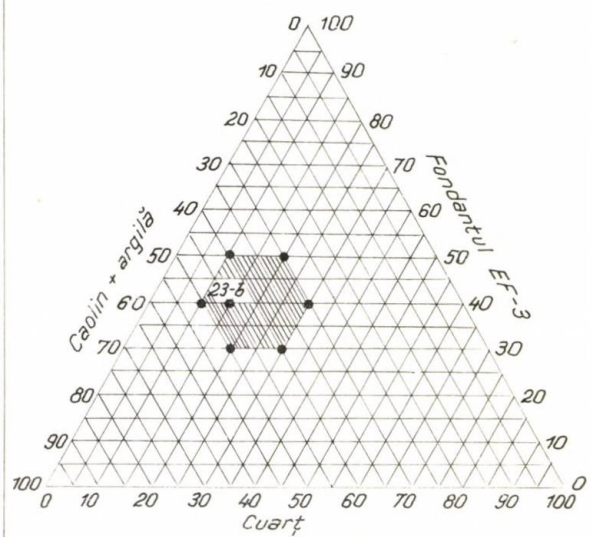


Fig. 6. Delimitarea locului ocupat de masele cercetate în diagramă.

Diagrama de echilibru fazal (fig. 2) şi diagrama Schairer (fig. 3) sînt în acord cu determinările lui R. R a y şi O. F. O s b o r n [7] privind existenţa unui domeniu al volumului de cristalizare primară cuaternară a spodumenului şi a micşorării temperaturii de descompunere a devitritului în spodumen cu creşterea conţinutului în Al_2O_3. Mecanismul de reacţie a fost urmărit prin analize microscopice, derivatografice şi röntgenografice.

Partea experimentală

Prin înlocuirea totală a feldspatului cu spodumen, se pot obţine porţelanuri cu caracteristicile celui sanitar, prin arderi rapide la temperaturi mai mari de 1 380°C. Această deficienţă s-a înlăturat prin stabilirea unui nou fondant EF-3, avînd compoziţia eutecticului (fig. 4) format din amestecul spodumenului cu feldspaţii sodici.

Curbele dilatometrice (fig. 5) arată că, prin folosirea eutecticului EF-3, masa începe să se vitrifice la 900°C, iar contracţia de 12% este corespunzătoare unei absorbţii de 0,5% la 1 100°C. Această ultimă temperatură se consideră corespunzătoare pentru arderea masei de porţelan sanitar cu spodumen, deoarece formează structura fazală caracteristică acestui tip de porţelan.

Ţinînd seamă de consideraţiile teoretice anterioare, s-a stabilit compoziţia masei de porţelan cu spodumen. Locul ocupat de masele studiate în sistem se observă în figura 6. Locul ocupat de proba 23-b se observă în figura 7.

Studiul proprietăţilor acestor mase s-a concretizat prin măsurarea granulaţiei amestecului înainte de ardere, aptitudinile reologice şi de fasonare, contracţia la uscare şi la ardere, plasticizarea, rezistenţa la încovoiere în stare uscată şi după ardere, rezistenţa la compresiune după ardere, analiza microscopică, analiza dilatometrică şi cu raze X. Dintre diagramele compoziţie-proprietate, se prezintă contracţia totală a maselor de porţelan sanitar cu spodumen, arse la 1250°C (fig. 8), şi absorbţia maselor de porţelan sanitar cu spodumen după ardere la 1 280°C (fig. 9). Ultima caracteristică a fost definitorie pentru a alege masa 23-b ca optimă. Această masă se încadrează în compartimentul de cristalizare primară a mulitului delimitat de tetraedrul paragenetic:

$$SiO_2 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 -$$
$$- R_2O.Al_2O_3.6SiO_2$$

Analiza mineralogică arată că masa de porţelan sanitar cu spodumen (23-b) constă din fază vitroasă şi mulit, ceea ce defineşte acest porţelan, din punct de vedere structural, ca un porţelan unar de tip mulitic.

Barbotina de turnare a fost preparată la 40—60°C. S-au stabilit condiţii optime de fasonare, uscare şi ardere rapidă. S-a stabilit compoziţia şi tehnologia pentru producerea unei glazuri albe opace cu punct de topire de 1 060°C, care este în acord cu coeficienţii de dilatare a masei de porţelan cu spodumen, folosind fondantul EF-3. În această glazură, se obţine un grad alb de 68%.

Tabela 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE MASELOR DE PORȚELAN SANITAR CU SPODUMEN

Nr. crt.	Caracteristica	U/M	Masa 23 b de porțelan sanitar cu spodumen
1	MASA Compoziția în substanțe minerale		
	liant nisip cuarțos feldspat dolomit spodumen	% 	58,30 — 30,44 — 16,26
2	Compoziția chimică		
	P.C. SiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 TiO_2 CaO MgO Na_2O K_2O Li_2O	% 	0,28 64,71 26,01 1,28 0,45 0,84 1,30 1,94 2,08 1,07
3	Finețea de măcinare ca reziduu pe sita de 006 mm (10 000 och/cm²)	%	max. 1,0
4	Durata măcinării	h	8—10
5	Greutatea litrică a barbotinei	gr/l	1 810
6	Cantitatea de electrolit în mg/100 g substanță uscată Na_2CO_3 Na_2SiO_3	 mg mg	 0,100 0,313
7	Cantitatea de apă în	%	28
8	Coeficientul de sensibilitate la uscare (Nosova)		1,3
9	Temperatura barbotinei la turnare	°C	35—40
10	Grosimea depunerii după 10 minute (priza)	mm	3,7
11	Contracția: — după uscare — totală după ardere	 % %	 6 12,5
12	Temperatura de ardere	°C	1 100
13	Durata ciclului de ardere	h	12
14	Absorbția de apă după ardere	%	0,2
15	Refractaritatea	°C	1 130

Tabela 2

CARACTERISTICILE GLAZURII

Nr. crt.	Caracteristica	U/M	Valoarea
1	Compoziția moleculară (Seger) P_2 Li_2O Na_2O K_2O CaO MgO BaO ZnO Al_2O_3 Fe_2O_3 B_2O_3 SiO_2 TiO_2 SnO_2 ZrO_2	 % % % % % % % % % % % % % % % %	 — 0,1167 0,0554 0,0833 0,0658 0,2815 — 0,3973 0,3139 0,1076 — 4,5054 — — —
2	Sediment pe sita de 10 000 och/cm²	%	0,6—0,9
3	Refractaritatea	°C	1 050—1 100
4	Greutatea specifică a suspensiei de glazură (crudă)	g/cm³	1 620—1 630
5	Gradul de alb al glazurii arse	%	68,3
6	Duritate	Mohs	8
7	Greutatea specifică a porțelanului glazurat	g/cm³	2,62
8	Rezistența la compresiune	kg/cm²	3 700
9	Rezistența la încovoiere	kg/cm²	830
10	Rezistența la lovire	kg/cm²	1,0
11	Încovoiere sub greutate proprie	mm	19
12	Rezistența șoc termic (proba Harkort)	nr. șoc/°C	11/300
13	Coeficienții de dilatare liniară ai: — masei — glazurii	 	 $78,1 \times 10^{-7}$ $64,8 \times 10^{-7}$
14	Rezistența la agresivitate chimică (pierdere în greutate): — la sol. de 10 % HCl — la sol. 2N de NaOH	 mg mg	 0,5 9,0

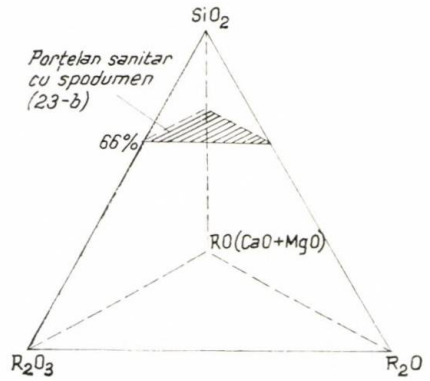


Fig. 7. Locul ocupat de porțelanul sanitar cu spodumen (23-b) în sistemul cuaternar.

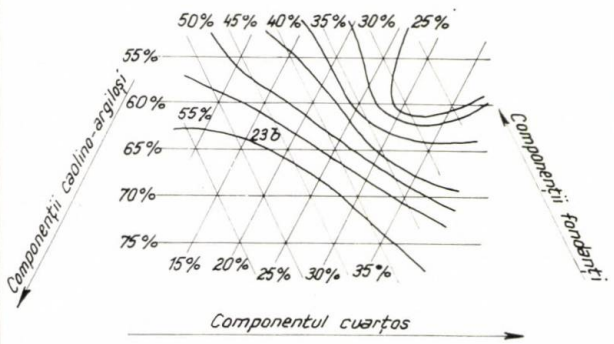


Fig. 8. Diagramă reprezentînd contracția totală a maselor de porțelan sanitar cu spodumen arse la 1 250°C.

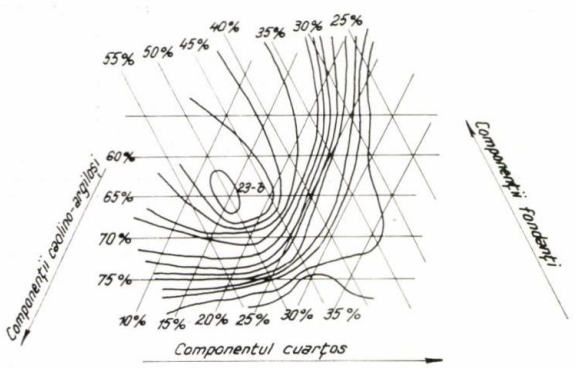


Fig. 9. Diagramă reprezentînd absorbția maselor de porțelan sanitar cu spodumen după ardere la 1 280°C.

Unele caracteristici ale maselor de porțelan sînt date în tabela 1.

Unele caracteristici ale glazurii folosite sînt date în tabela 2.

Prin aplicarea industrială a acestui procedeu, se obțin următorii indicatori tehnico-economici:

Tabela 3

INDICATORI TEHNICO-ECONOMICI

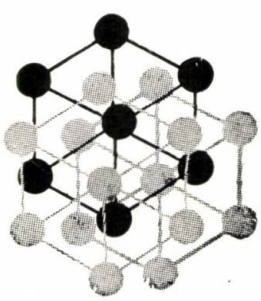
Indicatorul	Porțelanul sanitar actual	Porțelanul sanitar cu spodumen
Productivitatea muncii, t/om-an	12,7	24,0
Preț de cost, lei/t	5 618	4 830

Concluzii

Porțelanul sanitar cu spodumen are avantajul că este ars la 1 100°C, deci cu circa 200°C mai jos decît în actualul proces. În afară de aceasta, timpul de ardere scade de la 24 ore la 12 ore, ceea ce dublează capacitatea de producție, fără a face noi investiții. Prin aplicarea industrială, se obțin importante economii la materiile prime și gazul metan. Are loc o importantă creștere a productivității muncii.

Bibliografie

1. Eithel, W. Silicate Science II, III, V, Acad. Press, N — Y, 1965—1966
2. Berejnoi, S. A. J. Prik. Him. XXI, nr. 7, 1948.
3. Sosman, R. S. The phases of silica. Rudgers. Univ. Press New Brunswick, 1965, p. 36.
4. Toropov, N. A., Barzacovici, V. P., Lapin, V. I., Curțeva, N. Diagrami Sostenia Silicatih Sistem Spravocinic. Izd. Nauka Moscova, 1965, p. 16—161.
5. Levin, E. M., Robbius, C. R., Mc. Murdie, H. F. Phase Diagrams for ceramistes Ed. A. Cer. Soc. Inc. Columbus Ohio, 1954 p. 123, 181, 213.
6. Schairer, J. F., J. Am. Ceram. Soc. nr. 40/1957, p. 125.
7. Ray, R., Osborn, E. F., J. Am. Ceram. Soc. 71(6) 2086—2092.
8. Krishna, M., Murphy, A., Hummel, F. A. J. Am. Ceram. Soc. 37 (1), 17, 1954.
9. Galakov, F. Y. Iz. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk 579, 1959.



P. Popovici-Jr. și D. Vaiteanu

Utilizarea pompelor cu piston de înaltă presiune în instalațiile de fabricare a ureei

În cadrul necesarului mondial de îngrășăminte chimice, ureea ocupă un loc tot mai important, producția anuală crescînd de la 2,1 mil. t în anul 1959 la 10 mil. t în anul 1966 prevederile indicînd cifra de 18 mil. t pentru anul 1973. Aceasta se datorește, în primul rînd, conținutului său ridicat de azot (46%), în comparație cu alte îngrășăminte, ceea ce face ca la unități egale de N_2 să fie necesare cantități mai mici de îngrășămînt, dacă se utilizează ureea, reducîndu-se astfel cheltuielile de transport și depozitare; în al doilea rînd, deoarece ureea este neutră din punct de vedere chimic (ceea ce o face comparabilă cu azotul organic), calitatea solului nefiind prejudiciată, chiar și în cazul utilizării ei repetate.

Creșterea impetuoasă a producției de uree, în condițiile utilizării tehnologiilor clasice de fabricație, a fost posibilă numai ca urmare a dezvoltării construcției unor mașini și utilaje esențiale; printre ele se numără și pompele cu piston de înaltă presiune, pentru amoniac și pentru carbamat de amoniu (fig. 1), unele din problemele lor actuale constituind obiectul acestui articol.

1. Funcționarea pompelor cu piston în instalațiile de uree

Obținerea ureei, ca produs de reacție între bioxid de carbon și amoniac lichid, are loc la presiuni de 150—420 da N/cm², în funcție de procedeele utilizate. Din schema tehnologică prezentată în figura 2, se poate observa că sinteza ureei la înaltă presiune este condiționată de existența în instalație a trei mașini esențiale — compresorul de CO_2, pompa pentru amoniac și pompa pentru carbamat — primele două avînd rolul de a aduce direct în reactor produsele inițiale ale sintezei, iar ultima, de a recircula produsul intermediar de reacție — carbamatul de amoniu.

Ca întotdeauna, cînd într-un sistem hidraulic este necesar a se mări presiunea, și în cazul de față trebuie să se caute cel mai bun răspuns la întrebarea „ce fel de pompe se vor utiliza" pentru instalațiile studiate, urmînd a se alege între pompele centrifuge și cele cu piston, în funcție de debit, presiune, randament, preț și cheltuieli de exploatare și întreținere.

Pentru discutarea primilor doi parametri, debitul și presiunea, este suficient a se aminti că la debite mari și presiuni mici $\left(\frac{p}{Q} \leqslant 0{,}2\right)$ sînt proprii numai pompele centrifuge, iar la debite mici și presiuni mari $\left(\frac{p}{Q} \geqslant 1\right)$ — pompele cu piston.

Dacă parametrii impuși de procesul chimic se situează în zona în care se pot utiliza ambele tipuri de pompe, decizia se va lua în urma analizei comparative a rentabilității și a randamentului; în această situație, trebuie avut în vedere faptul că pompele pentru amoniac sînt acționate cu o turație constantă, iar cele pentru carbamat, cu o turație reglabilă continuu.

Diagrama din figura 3 arată forma randamentelor parțiale și randamentul total, trasate în funcție

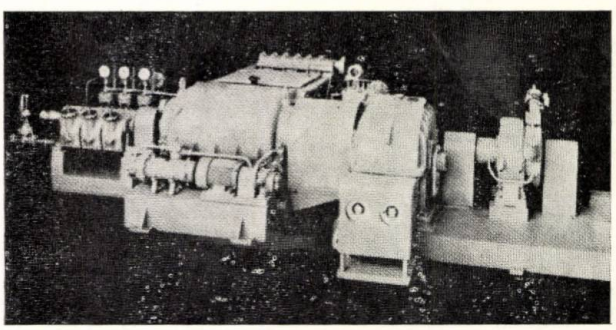


Fig. 1. Pompă orizontală cu piston, tip URACA, pentru carbamat de amoniu.

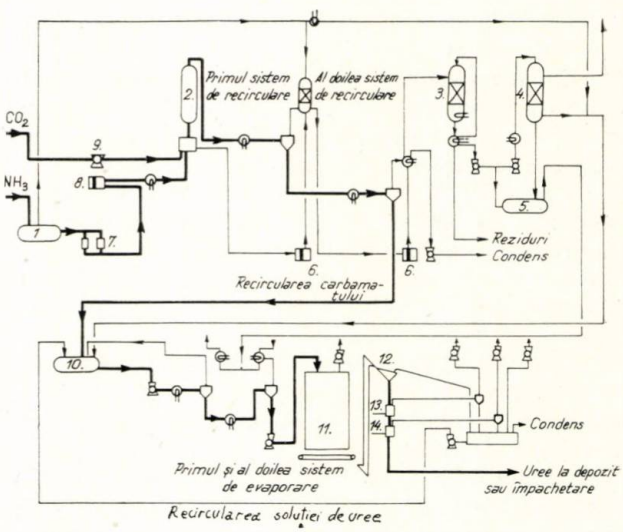


Fig. 2. Schema tehnologică a unei instalații de uree ce utilizează pompe cu piston pentru carbamat.

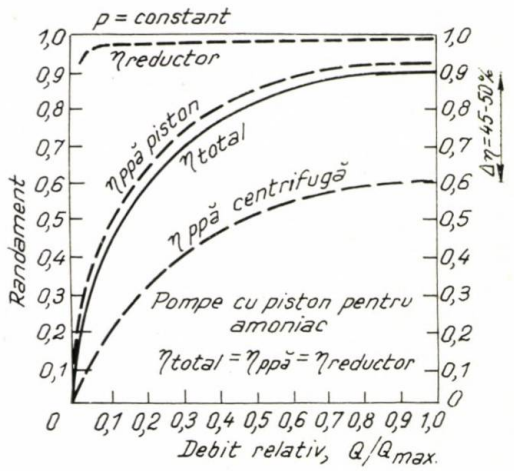


Fig. 3. Compararea randamentelor pompelor cu piston pentru amoniac şi al pompelor centrifuge corespunzătoare [1].

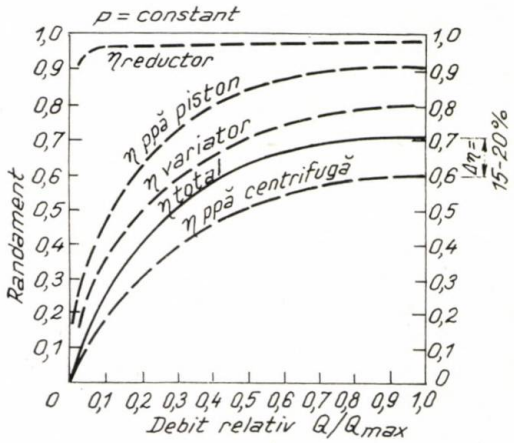


Fig. 4. Compararea randamentelor pompelor cu piston pentru carbamat şi al pompelor centrifuge corespunzătoare [1].

de debitul relativ Q / Qmax la o instalaţie compusă din pompă cu piston şi reductor; apare ca remarcabilă diferenţa între randamentul total al instalaţiei şi randamentul unei pompe centrifuge comparabile, de 45—50% [1], raportat la pompa centrifugă. Deoarece în aceeaşi ordine de mărime se deosebesc şi puterile de acţionare ale celor două tipuri de pompe, rezultă că pentru o pompă centrifugă trebuie să se instaleze, în cel mai bun caz, o putere de antrenare cu 50% mai mare decît pentru o pompă cu piston comparabilă.

Cunoscînd că, în mod uzual, preţul unei pompe centrifuge este de circa două ori mai mic decît cel al unei pompe cu piston [1], este necesar a se efectua, de la caz la caz, o analiză tehnico-economică, din care să rezulte tipul de pompă, în funcţie de durata exploatării.

Dacă la instalaţia descrisă (pompă + reductor) se adaugă şi un variator hidraulic, atunci se obţin elementele unei instalaţii de pompare a carbamatului, cu reglare continuă a debitului.

Randamentul total al acestei instalaţii (fig. 4) este cu 15—20% [1] mai mare decît cel al unei pompe centrifuge comparabile, dar preţul ei este de circa cinci ori mai mare decît acela al pompei centrifuge [1]. Din aceste cauze, în vederea sporirii randamentului şi a micşorării preţului agregatelor de pompare a carbamatului, în prezent, s-a trecut la folosirea motoarelor electrice de curent continuu comandate prin tiristoare, ceea ce elimină din instalaţie variatorul hidraulic cu randamentul său scăzut.

Pentru a epuiza acest subiect, se menţionează că, în instalaţiile de fabricare a ureei, se pot utiliza şi pompe centrifuge pentru carbamat, cu una sau două trepte, cu turaţii de 15 000—30 000 rot / min şi debite de 30—60 m^3 / h, la presiuni de circa 300 daN / cm^2.

2. Tendinţe actuale în construcţia pompelor cu piston pentru amoniac şi carbamat de amoniu

Atît pompelor pentru amoniac, cît şi celor pentru carbamat li se impun, în timpul exploatării, condiţii dintre cele mai grele, ceea ce a dus, pe de o parte, la căutarea unor soluţii constructive şi a unor materiale de maximă eficienţă, iar pe de altă parte, la găsirea unor modalităţi care să permită o întreţinere simplă, executată într-un timp cît mai redus.

Atunci cînd principalii producători europeni de maşini pentru industria chimică s-au aflat în faţa necesităţii de a fabrica pompe cu piston avînd însuşirile menţionate, una din problemele cele mai importante a fost aceea de a se alege între pompele orizontale „Triplex" şi pompele verticale „Multiplex".

În cazul pompelor orizontale cu piston plonjor cu acţiune directă (fig. 5), întreţinerea presetupelor este foarte grea, fiind condiţionată de poziţia lor între carcasa mecanismului de acţionare şi cilindrii pompei, ceea ce determină o accesibilitate limitată şi incomodă; situaţii tot atît de dificile există şi la supapele de aspiraţie, a căror montare şi demontare nu se poate face cu vizibilitate directă.

Tot datorită poziţiei presetupelor, există permanent pericolul ca mediul transportat — extrem de coroziv — să pătrundă la mecanismul de acţionare, ceea ce provoacă întotdeauna grave deteriorări; în plus, la

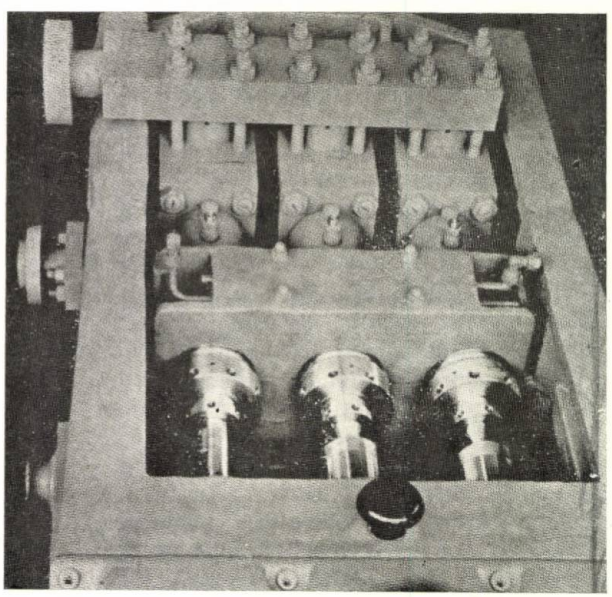


Fig. 5. Pompă orizontală cu piston, tip Worthington; blocul supapelor, presetupele şi blocul cilindrilor.

pompele orizontale aceste presetupe sînt puternic afectate de încărcarea suplimentară ce apare datorită greutăţii proprii a pistoanelor plonjoare.

Examinînd, dimpotrivă, o pompă verticală cu pistoane plonjor multiple (de exemplu, o pompă tip Worthington în construcţie standard), se constată premise hotărît mai bune pentru îndeplinirea condiţiilor menţionate mai înainte.

Accesibilitatea generală a presetupelor este foarte bună şi, de asemenea, cea a supapelor de aspiraţie şi refulare, ceea ce duce la o perfectă vizibilitate a pieselor de uzură. Mecanismul de acţionare este complet închis, iar presetupele se află în exterior, în partea opusă, evitîndu-se, astfel, pătrunderea mediului transportat în uleiul de ungere al mecanismului de acţionare; atît prin construcţia lor, cît şi prin poziţia organelor în mişcare ale pompei, presetupele sînt descărcate natural, în ceea ce priveşte greutatea proprie a pistoanelor plonjoare, creîndu-se astfel condiţii optime de funcţionare.

Datorită acestor avantaje, construcţia pompelor verticale s-a dezvoltat în variante cu 5, 7 şi chiar 9 pistoane plonjoare, în timp ce pompele orizontale au rămas, în majoritatea lor la construcţia clasică „triplex". De aici, derivă noi avantaje ale pompei verticale şi anume reducerea oscilaţiilor de debit de la circa 23%, la pompa „triplex", la 7,1%, la pompa cu 5 pistoane şi la numai 3,6%, la pompa cu 7 pistoane [2], [3] ceea ce înlătură folosirea amortizoarelor de oscilaţii deosebit de costisitoare, micşorîndu-se totodată, vîrfurile de presiune din sistemul de conducte (amplitudinea eforturilor unitare, corespunzătoare solicitării la oboseală, este astfel mai mică).

Pompa verticală multiplex prezintă în variantele sale moderne o mai bună rezemare a arborelui cotit (două lagăre pentru fiecare bielă) — cu urmări directe asupra micşorării sensibilităţii la suprasocuri de scurtă durată — precum şi o dispoziţie a agregatului cu economie de spaţiu, ceea ce determină avantaje importante în privinţa necesarului de fundaţie şi, deci, şi a cheltuielilor în acest sens.

Înseşi subansamblele critice (blocul de cilindri, presetupă-piston, blocul de supape etc.) au suferit în ultima vreme importante modernizări, atît din punct de vedere al construcţiei lor, cît şi din acela al materialelor utilizate.

Astfel, în cazul blocurilor de supape şi al cilindrilor pompelor pentru amoniac şi pentru carbamat, s-a trecut de la folosirea materialelor de tip W 4580, cu 0,08% C; 17, 5%Cr; 2,3% Mo şi 12% Ni stabilizat cu Nb, la materialele de tip W 4429, cu 0,02% C; 17,5% Cr; 2,7% Mo; 13,5% Ni şi 0,01 %N, care sînt autostabilizate datorită conţinutului mic de C, mai rezistente la uzură — prin uşoara creştere a procentului de Mo-şi cu o mai mare rezistenţă la oboseală, datorită prezenţei azotului care împiedică formarea liniilor de alunecare a straturilor de atomi [4].

Găurile din cilindru au fost proiectate corespunzător, astfel încît să se evite valori mari ale concentratorilor de eforturi unitare, iar calitatea suprafeţelor s-a îmbunătăţit de la o valoare maximă a înălţimii asperităţilor de 6,3μ m, la 0,4μ m.

S-au îmbunătăţit şi materialele pentru supape, în sensul sporirii rezistenţei la coroziune şi la uzură, ajungîndu-se, în prezent, la folosirea unor aliaje

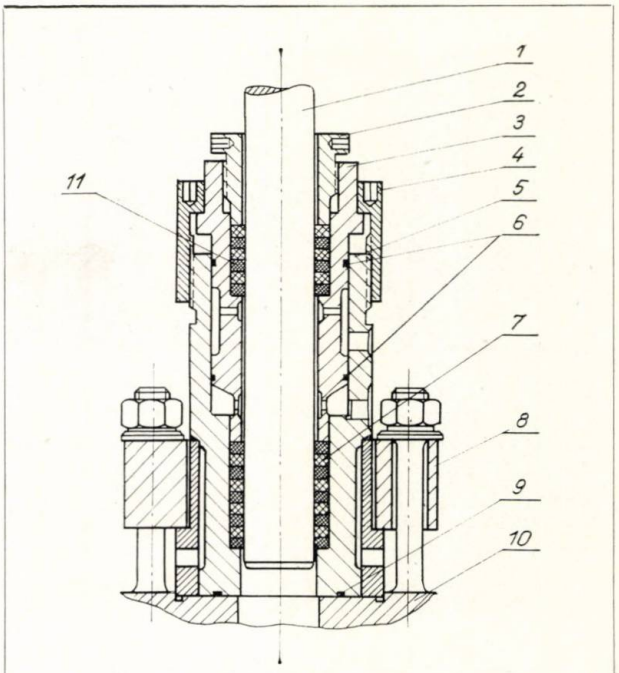


Fig. 6. Presetupă dublă, tip joasă-înaltă presiune.
1 — Plunger; 2 — presgarnitură; 3 — corp presetupă joasă presiune; 4—piuliţă cu guler; 5 — corp presetupă înaltă presiune; 6,9 — inele de etanşare; 7 — garnituri înaltă presiune; 8 — inel de prindere; 10 —blocul cilindrilor; 11—garnituri joasă presiune.

superioare de titan şi Cr—Ni—Mo, care prezintă durităţi aproape triple faţă de oţelurile austenitice utilizate pînă cu puţin timp în urmă.

Pentru subansamblul piston-presetupă, în afara avantajelor trecerii la construcţia verticală a pompelor, arătate mai înainte, decisivă este alegerea corespunzătoare a compunerii garniturilor de etanşare şi a materialelor acestor garnituri. Dacă pentru pistoanele plonjoare s-a menţinut folosirea cromajelor dure şi o prelucrare excepţională a suprafeţelor (prin rodare), garniturile se preconizează a se confecţiona numai din teflon, ţinîndu-se însă cont de coeficientul înalt de dilataţie termică al acestuia.

Constructiv, s-a trecut la separarea presetupelor (mai ales la pompele pentru carbamat) în două părţi distincte, de joasă şi de înaltă presiune, strînse individual prin presgarnituri separate (fig. 6).

Prin aplicarea tuturor acestor realizări, s-a ajuns, în prezent, să se fabrice pompe cu piston pentru amoniac şi carbamat, cu o durată în exploatare de 30.000 ore, montate în instalaţii de cea mai mare capacitate.

3. Injecţia sincronă cu apă, o metodă eficientă de exploatare a pompelor pentru carbamat

Injecţia sincronă cu apă la presetupele pompelor pentru carbamat constituie un adevărat exemplu de soluţionare tehnică a problemei transportului lichidelor abrazive de mare corosivitate.

Principiul de bază constă în aceea că soluţia fierbinte de carbamat este ţinută la o distanţă convenabilă de presetupa de înaltă presiune, datorită contrapresiunii apei. Aceasta este necesar, deoarece în timpul cursei de aspiraţie plungerul pătrunde în presetupă, pierderile prin scurgere putînd cristaliza,

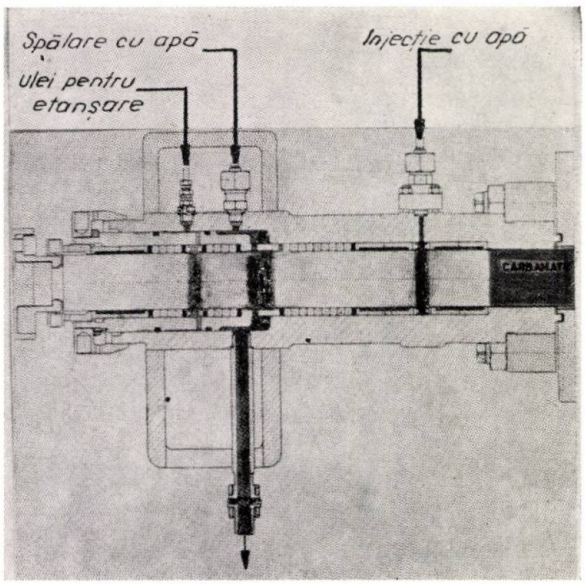


Fig. 7. Distribuția apei injectate în presetupa unei pompe pentru carbamat.

datorită gradientului de temperatură existent; formarea cristalelor și depunerea lor produc rizarea plungerelor, efect extrem de dăunător pentru etanșeitatea sistemului.

Injecția cu apă se realizează, practic, prin cuplarea unei pompe de injecție (de asemenea, cu piston) la manivela pompei de carbamat, cu o defazare de 180° unghi de manivelă al plungerelor corespondente. Fiecărui plunger al pompei pentru carbamat îi este cuplat un plunger al pompei de injecție, astfel că, în timpul cursei de aspirație a pompei de carbamat, pompa de injecție execută cursa de refulare și invers.

Efectuarea injecției cu apă se realizează în sens contrar presiunii de aspirație a pompei de carbamat, la o presiune de circa 20 daN / cm^2 și cu un debit de maximum 1% din debitul pompei de carbamat. O parte a apei introduse, cam 40%, după ce spală plungerul, se deplasează în spațiul de lucru al pompei și ajunge în curentul de carbamat, în timp ce restul se evacuează prin scurgerea normală a presetupei (fig. 7).

La acest montaj, lichidul din spatele pistonului plonjor se compune dintr-o soluție apoasă de carbamat, ce poate fi foarte ușor înlăturată; cristalizarea este, practic, eliminată și, o dată cu aceasta, una din principalele surse de distrugere a garniturilor și a plungerelor.

În aceeași ordine de idei, se indică spălarea pompelor pentru carbamat timp de minimum 30 de minute, cu condens pur la 70°C, la fiecare pornire sau oprire [5].

Deși există unele rețineri asupra folosirii injecției cu apă descrisă mai înainte, provocate de faptul că are loc o ușoară scădere a randamentului instalației datorită introducerii apei suplimentare în proces, nici un beneficiar nu trebuie să renunțe la siguranța în exploatare a pompelor pentru o mică sporire a acestui randament.

4. Concluzii

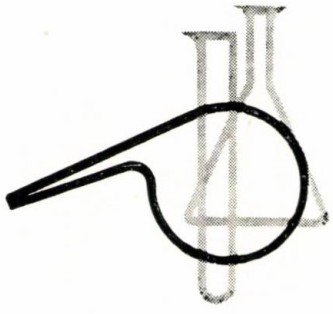
Defecțiunile ivite în timpul funcționării la pompele cu piston din industria ureei, în multe cazuri, nu se datoresc exploatării necorespunzătoare sau întreținerii prost executate, ci unor vicii de construcție sau de proiectare a mașinilor respective.

Faptul că avarii frecvente au apărut tocmai la acele piese sau subansamble către care se îndreaptă majoritatea cercetărilor actuale (blocuri de supape, presetupe, blocuri de cilindri etc.) determină necesitatea ca procurarea de piese de schimb să se efectueze la nivelul celor mai noi și mai bune produse în acest domeniu; atunci cînd este cazul, trebuie să se ceară firmelor care au vîndut pompe de carbamat și amoniac pentru instalațiile de uree românești adaptarea ultimelor lor realizări la aceste pompe.

În acest sens, este de remarcat activitatea depusă la Combinatul chimic Craiova și în sectorul mecano-energetic de la Combinatul chimic Turnu Măgurele, din experiența cărora pot desprinde concluzii utile toate uzinele chimice deținătoare de instalații de uree.

Bibliografie

1. Fries, H. Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherttreit von Kolbenpumpen in Harnstoffanlagen, Documentație URACA, 1972.
2. Schultz, H. Dezvoltarea cilindrilor pompelor cu piston pentru instalații de uree, Documentație Worthington, 1972.
3. Popovici, P. jr. Studiu comparativ al unor parametri la pompele cu piston de înaltă presiune, Lucrare de cercetare aferentă Proiectului de diplomă, Institutul Politehnic, București, 1969.
4. Popovici, P.-jr., Musatescu, D. Efectul cumulat al solicitărilor variabile și al coroziunii asupra pompelor cu piston, Revista „Construcția de Mașini" București, (sub tipar).
5. Dettinger, W. W. Berechmung der Gesamthaltdrücke für Kolbenpumpen, documentație URACA, 1972.



Al. Dimian, R. Mihail

MODELAREA REACTOARELOR CHIMICE

II. Modele disimilare: modelarea la scară diferenţială

În articolul anterior [1] s-a demonstrat că, în cazul reactoarelor chimice, este imposibilă realizarea unei similitudini totale între model şi prototip. Prin similitudine parţială, în anumite situaţii, se pot găsi relaţii între dimensiunile modelului şi ale prototipului, alegînd drept condiţii de invarianţă, pe acelea care definesc, în principal, specificul procesului chimic în cauză. În exemplul folosit, modelarea unui reactor tubular pentru reacţii omogene în fază gazoasă, în condiţiile existenţei unui regim de curgere turbulent, prin impunerea egalităţii duratelor de staţionare, a pierderii de presiune şi a cantităţii de căldură transmise unităţii de volum, se obţineau profile de temperatură şi concentraţii asemănătoare în cele două reactoare.

Articolul de faţă prezintă o tratare matematică riguroasă a cazului sus-menţionat, prin metoda modelării la scară diferenţială. Tehnica, dezvoltată în original de F u l l e r [2], constă în aplicarea condiţiilor de invarianţă ecuaţiilor diferenţiale care descriu procesul chimic şi deducerea, pe această bază, a unor relaţii între mărimile corespondente din model şi prototip.

1. Ecuaţiile diferenţiale ale procesului

Problema pusă este a modelării la scară a unui reactor tubular neizoterm în care are loc o reacţie chimică omogenă în fază gazoasă. Modelul este alimentat cu un debit de Y ori mai mic decît prototipul. Pentru ilustrare, se consideră cazul unei reacţii de tipul:

$$A \rightarrow \text{produşi}$$

Ecuaţiile diferenţiale care descriu procesul sînt:

— ecuaţia caracteristică a reactorului tubular, presupus ideal:

$$\frac{\mathrm{d}x_A}{\mathrm{d}l} = v_R \frac{A}{F_{A,O}} \tag{1}$$

— ecuaţia de bilanţ a căldurii:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}l} = \frac{q \cdot \pi \cdot d_t}{\Sigma F_i C_{p,i}} - \frac{F_{A,O} \cdot \Delta H_R}{\Sigma F_i C_{p,i}} \cdot \frac{\mathrm{d}x_A}{\mathrm{d}l} \tag{2}$$

— ecuaţia de bilanţ a momentului:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}l}\left(\frac{v^2}{2}\right) + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}l} + \lambda \frac{1}{d_t} \cdot \frac{v^2}{2} = 0. \tag{3}$$

Viteza şi densitatea amestecului gazos variază în lungul reactorului atît datorită gradientului axial de temperatură, cît şi datorită variaţiei numărului de moli. Acest fapt este luat în considerare în prelucrarea ecuaţiei (3), după cum urmează:

Presiunea şi densitatea sînt legate prin intermediul ecuaţiei de stare:

$$P = n\rho RT \tag{4}$$

n numărul de moli raportat la unitatea de masă fiind o funcţie unică de conversie:

$$n = f(x_A). \tag{5}$$

Ecuaţia de continuitate furnizează o relaţie între viteză şi densitate:

$$G = \rho v A \tag{6}$$

Derivarea ecuaţiilor (4) şi (6) duce la relaţiile:

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{\mathrm{d}n}{n} + \frac{\mathrm{d}\rho}{\rho} + \frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{7}$$

şi respectiv:

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\rho} + \frac{\mathrm{d}v}{v} + \frac{\mathrm{d}A}{A} = 0. \tag{8}$$

Eliminînd termenul $\mathrm{d}\rho/\rho$ din (7) şi (8) se obţine:

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{\mathrm{d}v}{v} - \frac{\mathrm{d}A}{A} + \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\mathrm{d}n}{n}. \tag{9}$$

Combinînd (3) cu (9) rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}\left(1 - \frac{p}{\rho v^3}\right) = \frac{\lambda}{2}\frac{\mathrm{d}l}{d_t} - \frac{\mathrm{d}A}{A} + \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{dn}{n}. \tag{10}$$

Deoarece se poate considera $1 - p/\rho v^2 \cong -p/\rho v^2$, ţinînd seama şi de (4), relaţia (10) poate fi pusă sub forma:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}l} = -\frac{pv}{nRT}\left[\left(\frac{\lambda}{2d_t}\right) + \frac{1}{T}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}l}\right) + \frac{1}{n}\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}l}\right) - \frac{1}{A}\left(\frac{\mathrm{d}A}{A}\right)\right]. \tag{11}$$

Ecuaţiile (1), (2), (5) şi (11) pot servi la dimensionarea unui reactor neizoterm considerat ideal, în care se efectuează o reacţie omogenă în fază gazoasă. Este de remarcat că ecuaţia (11), care dă variaţia presiunii pe unitatea de lungime, ţine cont atît de pierderea de presiune prin frecare, cît şi de cea datorată variaţiei vitezei gazului, respectiv de variaţia temperaturii, numărul de moli şi ariei transversale, dacă se consideră că, în principiu, reactorul poate avea secţiune variabilă.

Pentru a aplica condiţiile de invarianţă care stabilesc raporturile de similitudine între model şi prototip, se introduce operatorul δ aplicat proprietăţii Z:

$$\delta Z_j = Z_M(l_{M,j}) - Z_P(l_{P,j}) \tag{12}$$

$l_{M,j}$ şi $l_{P,j}$ fiind coordonatele punctelor corespondente din model şi prototip în care se identifică proprietatea Z.

Condiţiile de invarianţă alese trebuie să permită o transpunere la scară judicioasă şi, în cazul de faţă, constau în egalitatea conversiei, temperaturii şi presiunii în punctele corespondente din cele două reactoare, pornind de la aceleaşi condiţii iniţiale:

$$\delta(x_A)_j = 0; \quad \delta(T)_j = 0; \quad \delta(p)_j = 0 \tag{13}$$

$$\delta(x_A)_0 = 0; \quad \delta(T)_0 = 0; \quad \delta(p)_0 = 0 \tag{14}$$

1. Ecuaţiile prototipului

Pentru un reactor industrial, a cărui secţiune transversală este constantă, ecuaţiile de dimensionare se obţin prelucrînd relaţiile (1), (2), (11) şi (9):

$$DX_A = \frac{dx_A}{dl_P} = v_{R,A}\frac{\pi d_{t,P}^2/4}{F_{A,0}} \tag{15}$$

$$DT = \frac{dT}{dl_P} = \frac{q\cdot\pi\cdot d_{t,P}}{\Sigma F_i C_{p,i}} - \frac{F_{A,0}\cdot\Delta H_R}{\Sigma F_i C_{p,i}} \tag{16}$$

$$Dp = \frac{dp}{dl_P} = -p\frac{M_A}{RT}\cdot\frac{v_P^2}{1+\varepsilon x_A}\left[\left(\frac{\lambda}{2d_t}\right)_P + \frac{DT}{T} + \frac{\varepsilon Dx_A}{1+\varepsilon x_A}\right] \tag{17}$$

$$D(v_P^2) = \frac{dv_P^2}{dl_P} = v_P^2\left[\frac{2DT}{T} + \frac{2\varepsilon Dx_A}{1+\varepsilon x_A} - \frac{D_P}{P}\right] \tag{18}$$

În deducerea acestor ecuaţii s-a ţinut seama că $n = (1 + \varepsilon x_A/M_A)$, ε fiind coeficientul de variaţie a numărului de moli.

3. Ecuaţiile modelului

Prin aplicarea operatorilor δ şi D ecuaţiilor de dimensionare (1), (2), (9) şi (11) şi ţinînd seama de condiţiile de invarianţă (13) — (14), se obţin relaţii de corespondenţă între model şi prototip. În deducerea ecuaţiilor care urmează (anexa I), s-a considerat că pentru reactorul model aria poate fi variabilă, cu scopul de a vedea în ce măsură condiţiile de invarianţă impuse afectează nesimilaritatea geometrică a celor două reactoare. Acest aspect pare mai puţin demn de luat în considerare din punct de vedere constructiv, însă, după cum se va vedea din expunerea unui calcul numeric, duce la rezultate interesante din punct de vedere practic.

Prelucrarea ecuaţiei (1) duce la stabilirea unei relaţii de calcul a lungimii reactorului-model necesară pentru obţinerea aceleiaşi conversii ca în reactorul prototip:

$$Dl_M = \frac{dl_M}{dl_P} = \frac{A_P}{A_M\cdot Y}. \tag{19}$$

Din ecuaţia (2) se deduce o relaţie care dă raportul diferenţelor de temperatură între gaz şi perete în cele două reactoare. Dacă regimul de curgere este turbulent în ambele reactoare, coeficientul de transfer termic convectiv este proporţional cu $Re^{0,8}$ şi astfel se obţine:

$$\frac{(T_p - T)_M}{(T_p - T)_P} = \left(\frac{A_M}{A_P}\right)^{1,4} Y^{0,8} \tag{20}$$

Pornind de la ecuaţia (11), se ajunge la o relaţie care exprimă variaţia ariei transversale a modelului pentru un element de lungime considerat în prototip.

$$DA_M = \frac{dA_M}{dl_P} = A_M\left\{\frac{Dp}{p}\cdot\frac{RT}{M_A}\cdot\frac{1+\varepsilon x_A}{v_P^2}\left[\left(\frac{YA_M}{A_P}\right)^2 - 1\right] + \left(\frac{\lambda}{2d_t}\right)_M\cdot Dl_M - \left(\frac{\lambda}{2d_t}\right)_P\right\} \tag{21}$$

În sfîrşit, din ecuaţia (9) se deduce o relaţie pentru calculul variaţiei vitezei gazului în model:

$$D(v_M^2) = \frac{dv_M^2}{dl_P} = \frac{v_M^2}{v_P^2}Dv_P^2 - 2v_M^2\frac{DA_M}{A_M} \tag{22}$$

Sistemul de ecuaţii (15) — (22) defineşte complet corespondenţa dintre model şi prototip. Integrarea numerică a acestuia permite găsirea rapoartelor dimensiunilor geometrice ale celor două reactoare, care funcţionează în regim de similaritate a reacţiei chimice, ceea ce interesează în primul rînd, dar care nu sînt similare din punct de vedere al curgerii şi geometriei.

Pentru rezolvarea sistemului, trebuie precizate condiţiile la limită, conversia, temperatura şi presiunea la intrare, precum şi valoarea iniţială a secţiunii transversale a modelului. Ultima se găseşte punînd condiţia $DA_M = 0$ în ecuaţia (21). O discuţie detaliată este dată în anexa II.

Trebuie, totodată, precizat că în deducerea ecuaţiilor prezentate este indiferentă alegerea reactorului de referinţă model sau prototip. În cazul de faţă, calculul se raportează la reactorul prototip (industrial).

4. Exemplul numeric

Modelarea unui reactor pentru cracare termică a dicloretanului

a. Consideraţii cinetice

Prin cracarea termică a dicloretanului (DCE), se obţine, cu selectivitate ridicată, clorură de vinil (CV).

Reacţia principală de formare a CV,

$$CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow CH_2 = CH{-}Cl + HCl \tag{a}$$

este însoţită de reacţiile secundare:

$$CH_2 = CH - Cl \rightarrow CH \equiv CH + HCl \tag{b}$$

$$CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow 2C + H_2 + 2HCl \tag{c}$$

Din considerente termodinamice, s-a dovedit că reacţia (a) este dominată în intervalul de temperatură folosit practic în industrie, 300—600°C, acetilena neexistînd decît în urme sub 500°C [4]. Formarea cocsului este favorizată termodinamic în acest interval, dar ea decurge cu viteză foarte mică. La perete, unde temperatura este sensibil mai mare decît în

masa gazului, probabilitatea desfășurării reacției (c) crește și chiar dacă viteza de reacție este mică, depunerea de cocs în timp deranjează desfășurarea procesului. Transpunerea la scară va trebui să țină seama de acest aspect foarte important.

Este unanim acceptat că, în absența inițiatorilor, reacția (a) urmează o cinetică monomoleculară, așa cum se poate deduce pe baza unui mecanism imaginat de B a r t o n [3] și verificat de studii experimentale [3—6]. Apare însă o diferență sensibilă între valorile calculate ale constantei de viteză, după relațiile existente în literatură. S-a constatat că rezultatele apropiate de realitatea industrială se obțin utilizînd relația [5]:

$$k_p = 29{,}5 \cdot 10^8 \exp.(-28\,000/RT) \quad [\text{mol/l.h.at}]$$

b. M e t o d a d e i n t e g r a r e

Integrarea sistemului de ecuații, care caracterizează prototipul ecuațiilor (15) — (18), precum și a ecuației pentru calculul variației ariei modelului, s-a efectuat apelînd la metoda Runge — Kutta de ordinul 4 [7]. Ecuațiile (19) și (22) s-au integrat prin metoda Euler, variațiile și pasul de integrare fiind suficient de mici pentru a realiza o precizie foarte bună.

Aplicarea metodei Runge-Kutte în rezolvarea ecuațiilor diferențiale ale unui reactor tubular ține seama că variațiile parametrilor procesului chimic sînt descrise de ecuații de tipul:

$$\frac{dZ_k}{dl} = f(Z_j)$$

$k = 1,2 \ldots, n$

$j = 1,2, \ldots, k, \ldots, n$

Cei patru coeficienți, pe baza cărora se efectuează medierea, se calculează astfel:

$$\varphi_{1,k} = h \cdot f_k (Z_{J,0})$$

$$\varphi_{2,k} = h \cdot f_k \left(Z_{J,0} + \frac{\varphi_{1,k}}{2} \right)$$

$$\varphi_{3,k} = h \cdot f_k \left(Z_{J,0} + \frac{\varphi_{2,k}}{2} \right)$$

$$\varphi_{4,k} = h \cdot f_k (Z_{J,0} + \varphi_{3,k})$$

Creșterea funcției se calculează conform relației:

$$\Delta Z_k = \frac{1}{6} (\varphi_{1,k} + 2\varphi_{2,k} + 2\varphi_{3,k} + \varphi_{4,k})$$

c. E l a b o r a r e a p r o g r a m u l u i

Rezolvarea sistemului de ecuații (15) — (22) s-a efectuat pe un calculator numeric FELIX C-256. Organigrama este prezentată în figura 1. Se disting următoarele blocuri principale:

— blocul de date inițiale;
— blocul de calcul al valorii inițiale a secțiunii modelului;
— blocul de calcul al reactorului prototip, plasat ca subrutină a programului principal;
— blocul de calcul al modelului;
— blocul de reinițializare a datelor.

Pentru fiecare increment de lungime, se calculează, mai întîi: elementele prototipului, variația conversiei,

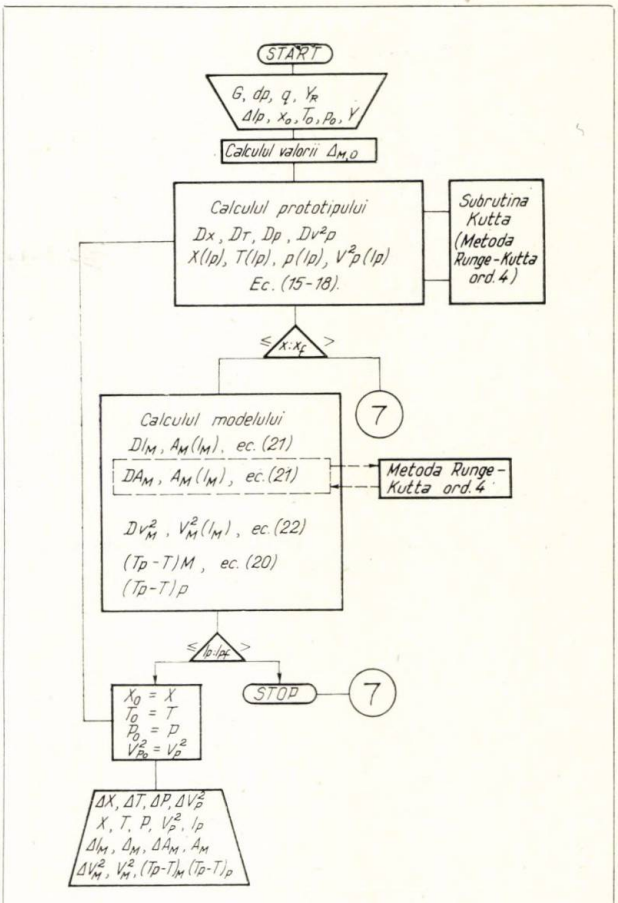


Fig. 1. Organigrama calculului numeric.

temperaturii, presiunii și pătratului vitezei, apoi elementele modelului, variația incrementului de lungime corespunzător, a ariei, pătratului vitezei și diferența de temperatură perete — gaz.

În privința valorilor numerice efective utilizate în calcul se precizează următoarele:

— s-a ținut seama de variația cu temperatura a efectului termic al reacției, ca și a capacităților calorice pentru DCE, CV și HCl;

— viscozitatea amestecului gazos s-a asimilat cu cea a DCE, pentru care s-a considerat variația cu temperatura;

— s-a luat un pas de integrare de 0,20 m pentru primii 10 m de țeavă și 0,50 m în continuare, asigurîndu-se astfel o precizie ridicată a calculelor, cu un timp de calcul sub 5 minute;

— pentru coeficientul de frecare s-a utilizat formula Blasius ($\lambda = 0{,}3164\ Re^{-0{,}25}$);

— fluxul termic s-a considerat repartizat uniform ($q = 20\,000$ kcal / m²h), dar introducerea în program a unei legi de variație a acesteia nu prezintă nici o dificultate;

— caracteristicile principale ale reactorului industrial de referință au fost:

— debit, 3 000 kg/h DCE;
— diametrul interior, 0,1 m;
— presiunea la intrare, 2 at;
— temperatura la intrare, 380°C;

— înainte de începerea programului propriu-zis, s-a executat un subprogram de calcul a valorii ini-

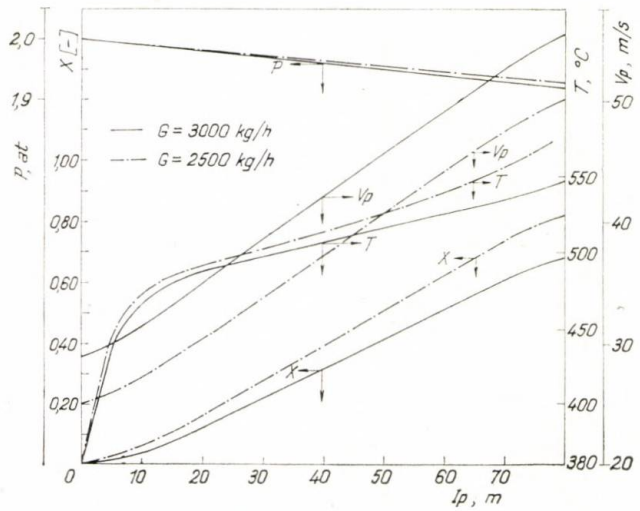


Fig. 2. Variația mărimilor principale pentru reactorul industrial.

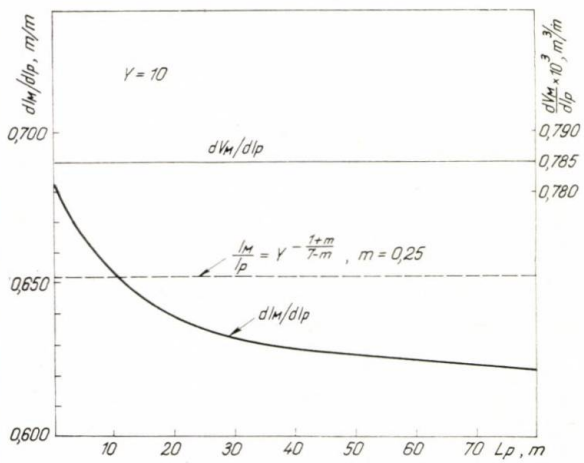


Fig. 3. Variația lungimii și a ariei modelului, în funcție de lungimea prototipului.

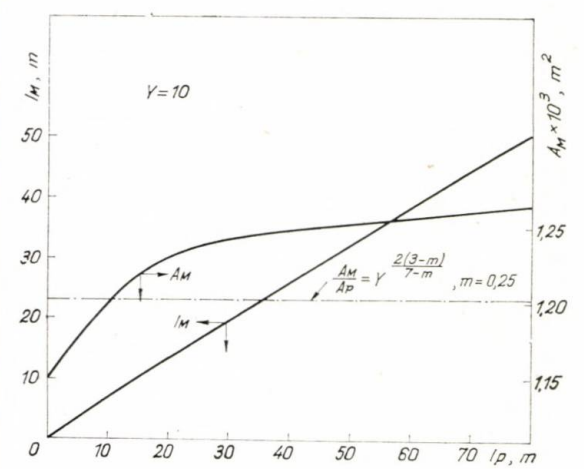


Fig. 4. Variația raportului lungimilor corespondente și a volumului reactorului model, în funcție de lungimea prototipului.

țiale a ariei modelului, prin metoda înjumătățirii intervalului, numărului de medieri fiind determinat de precizia impusă. În condițiile de mai sus, ecuația de rezolvat a fost:

$$E(z) = 1{,}31\, z^2\, Y^2 - z^{0{,}5\,(m-3)} \cdot Y^{m-1} - 0{,}31 = 0$$

în care $z = A_M/A_P$, iar m este coeficientul criteriului Reynolds din expresia coeficientului de frecare.

d. Discuția rezultatelor

Evoluția mărimilor care caracterizează reactorul prototip este dată în figura 2. Creșterea de conversie este mică pe primii 10 m, corespunzîndu-i o ridicare importantă a temperaturii; după care urmează o variație cvasiliniară pentru conversie și o tendință de plafonare pentru temperatură. Viteza gazului prezintă o variație remarcabilă, ceea ce justifică luarea ei în considerare în lucrarea de față. Pierderea de presiune este mică și într-un calcul de proiectare neglijarea ecuației de bilanț a momentului este posibilă. Pe diagramă sînt trasate și curbele obținute în cazul unui debit mai mic, 2 500 kg/h, ceea ce duce la creșterea conversiei și a temperaturii pentru aceeași lungime de reactor. Temperatura ridicată a gazului și, implicit, a peretelui pe ultima parte a reactorului duce însă la mărirea probabilității desfășurării reacțiilor secundare.

În figura 3 se prezintă variația lungimii și a secțiunii modelului în funcție de lungimea prototipului, pentru un raport de reducere la scară Y = 10. Aria modelului crește cu lungimea, variația fiind mai importantă la început, după care urmează o evoluție spre un palier. Este interesant de relevat că raportul creșterilor discrete ale lungimii (fig. 4) dl_M/dl_P este mai mare la început, avînd tendința de plafonare în aceeași manieră ca dA_M/dl_P. În consecință, variația elementelor de volum ale reactorului-model corespunzătoare incrementelor de lungime (volum) ale reactorului industrial rămîne constantă, Deci, elementele de volum din care se „asamblează" reactorul model prin operația de similitudine parțială sînt deformate sub forma unor trunchiuri de con care au o foarte mică abatere de la forma cilindrică, dar își păstrează volumul constant. Creșterea relativă a secțiunii este mică la valori mici ale factorului de scară și crește la valori mari. O parte din rezultatele calculului numeric pentru $Y = 10$ s-au extras în tabela 1, în care se poate urmări evoluția mărimilor comentate.

În tabela 2 se prezintă variația ariei modelului pentru diferite rapoarte de reducere la scară, în funcție de lungimea reactorului-prototip. Observația privind deformarea reactorului-model se păstrează în toate cazurile, lărgirea relativă a secțiunii pentru prima zonă avînd pondere însemnată la rapoarte de scară mai mari.

Explicația variației secțiunii în modul arătat mai sus pote fi găsită, dacă se evaluează termenii din ecuația (21). Ținînd seama de ecuația (17) și dînd factor comun $(\lambda/2d_t)_P$ între ultimii doi termeni, se obține:

$$\frac{DA_M}{A_M} = -\left[\left(\frac{\lambda}{2\,d_t}\right)_P + \frac{DT}{T} + \right.$$

$$\left. + \frac{\varepsilon\, DX_A}{1+\varepsilon x_A} \cdot \right] \left[\left(\frac{YA_M}{A_P}\right)^2 - 1\right] + \qquad (23)$$

Tabela 1

REZULTATE ALE CALCULULUI NUMERIC PENTRU $G = 3\,000$ kg/h; $Y = 10$.

l_P	x	T	P	v_P^2	$\frac{d\,l_M}{d\,l_M}$	l_M	$\frac{dA_M}{dl_P} \cdot 10^6$	$A_M \cdot 10^3$	v_M^2	$\frac{(T_p - T)_M}{(T_p - T)_p}$
m	—	°C	at	m²/s²	—	m	m²/m	m²	m²/s²	—
0	0	380,00	2,0000	826,24	—	0	—	1,1492	386,53	—
0,2	0,0001	382,21	1,9997	829,52	0,680	0,136	17,565	1,150	387,04	0,428
1,0	0,0007	391,53	1,9989	842,67	0,675	0,681	16,735	1,156	389,24	0,431
2,0	0,0017	402,82	1,9979	859,22	0,675	1,358	5,945	1,162	392,52	0,434
5,0	0,0079	423,18	1,9951	910,17	0,665	3,371	5,890	1,178	404,71	0,442
10,0	0,0331	466,39	1,9901	1013,69	0,650	6,672	4,031	1,200	429,87	0,454
15,0	0,0749	479,68	1,9867	1109,72	0,644	9,918	3,016	1,218	461,64	0,464
20,0	0,1232	490,40	1,9819	1225,22	0,638	13,124	1,987	1,230	499,71	0,470
25,0	0,1731	492,19	1,9775	1347,95	0,634	16,306	1,071	1,236	543,36	0,474
30,0	0,2232	496,58	1,9725	1490,62	0,632	19,790	0,8024	1,241	590,94	0,477
40,0	0,3228	505,38	1,9636	1755,66	0,628	25,780	0,5724	1,248	694,75	0,480
50,0	0,4208	514,74	1,9532	2076,30	0,628	32,369	0,4646	1,253	814,51	0,483
60,0	0,5170	524,06	1,9433	2391,83	0,624	38,621	0,3926	1,257	938,59	0,485
70,0	0,6106	536,39	1,9325	2750,27	0,622	44,853	0,3258	1,261	1065,68	0,487
80,0	0,7009	549,57	1,9211	3135,49	0,620	50,759	0,2540	1,264	1209,34	0,489
90,0	0,7863	565,33	1,9092	3545,49	0,618	56,963	0,1776	1,266	1363,17	0,490

Tabela 2

VARIAȚIA ARIEI MODELULUI ÎN FUNCȚIE DE LUNGIMEA PROTOTIPULUI LA DIFERITE RAPOARTE DE SCARĂ

Y	A_{M_0}	Lărgirea secțiunii modelului (%) funcție de l_P (m)									
		5	10	20	30	40	50	60	70	80	90
5	$2{,}0418 \cdot 10^{-3}$	1,68	3,09	5,19	6,06	6,55	6,94	7,24	7,49	7,68	7,81
10	$1{,}1492 \cdot 10^{-3}$	2,51	4,43	7,03	8,00	8,60	9,03	9,38	9,61	9,90	10,16
50	$3{,}0484 \cdot 10^{-4}$	4,48	7,05	10,1	10,7	11,85	12,7	12,95	13,3	13,6	13,85
100	$1{,}7258 \cdot 10^{-4}$	5,07	7,89	10,95	12,59	12,88	13,4	13,91	14,32	14,70	14,95
500	$4{,}6190 \cdot 10^{-5}$	6,275	9,14	12,3	13,4	14,21	14,88	15,45	15,95	16,3	16,6
1000	$2{,}6209 \cdot 10^{-5}$	6,56	9,86	12,61	13,72	14,2	15,28	15,85	16,35	16,75	17,02

$$+ \left(\frac{\lambda}{2\,d_t}\right)_P \cdot \left[Y^{m-1} \cdot \left(\frac{A_M}{A_P}\right)^{\frac{m-3}{2}} - 1 \right]$$

deoarece

$$\frac{\lambda_M}{\lambda_P} = \left(\frac{Re_M}{Re_P}\right)^{-m} = Y^m \cdot \left(\frac{A_M}{A_P}\right)^{m/2}$$

m fiind componentul criteriului Reynolds în expresia coeficientului de frecare. Primul termen are valoarea maximă în condițiile inițiale, cînd $DA_M = 0$. Pe măsura avansării reacției, acesta se micșorează, deoarece are loc o scădere rapidă a gradientului de temperatură, care nu este egalată de creșterea gradientului de concentrație. În consecință, se obține o variație DA_M pozitivă, care este mai mare la început, tinzînd spre un palier pe porțiunea în care gradienții de temperatură și concentrații devin, practic, constanți. Cu aceeași valoare inițială A_M și cu un debit micșorat la 2 500 kg/h, ceea ce înseamnă gradienți mai mari de temperatură și concentrație, se obține o lărgire mai mică a secțiunii modelului pentru aceeași lungime l_P (spre exemplu 9,21% la $l_P = 70$ m față de 9,61%), aceasta confirmă cele arătate anterior. Prin mărirea raportului de scară, aceiași „factori" se aplică unor valori mai mari, ducînd la creșterea valorilor absolute DA_M.

În figura 5 s-a reprezentat variația diferenței de temperatură perete-gaz din model și prototip. În raportul de scară al debitelor egal cu 10, diferența $(T_p - T)$ este redusă la aproximativ jumătate în model față de prototip, ceea ce are efect favorabil prin diminuarea efectului de perete. Problema trebuie

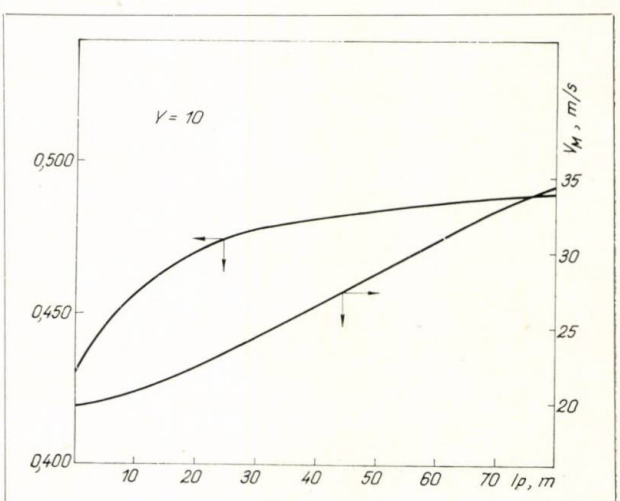


Fig. 5. Variația raportului diferenței de temperatură perete-gaz și a vitezei gazului în model, în funcție de lungimea prototipului.

văzută și în sens invers; în cazul măririi la scară, reacțiile de perete pot căpăta amploare, dacă reactorul de referință se află la limita încărcării termice admise. În ceea ce privește variația vitezei gazului în model, ea este asemănătoare celei din prototip, dar creșterile sînt micșorate datorită lărgirii secțiunii.

Este interesant să se compare rezultatele calculului prin metoda diferențială cu cele date de formulele simple Edge Edgeworth-Johnstone (ref. 1). În figurile 6, 7, și 8 sînt reprezentate variațiile raportului diametrelor, lungimilor și diferenței de temperatură perete-gaz. Rezultatele obținute prin cele două metode sînt apropiate, diferența desprinzînd de valoarea exponentului m în relația coeficientului de frecare. Oricare ar fi m, aceasta crește o dată cu mărirea raportului debitelor. Dacă, în ceea ce privește raportul diametrelor, se obțin, prin metoda descrisă aici, valori mai mari, în privința raportului lungimilor situația este inversată, ceea ce înseamnă valori, practic, identice pentru transpunerea la scară a volumelor celor două reactoare.

Rezultatul este important în cazul transpunerii la scară a unor reacții complicate, cum sînt cele de cracare, luate spre exemplificare și aici. Cu condiția unei experimentări adecvate, transpunerea la scară se poate efectua direct, evitînd calea clasică a studiului cinetic, care, în astfel de situații, pune probleme dificile.

Este demn de subliniat efectul fericit al scăderii diferenței de temperatură perete-gaz în model față de prototip, o dată cu scăderea debitului. La mărirea la scară, efectul poate deveni dăunător. Se observă că rezultatele date de metoda diferențială se identifică cu cele date de relația (34) din referința [1], luînd $m = 0{,}25$, adică valoarea de intrare în program.

Concluzii

Metoda diferențială de transpunere la scară reprezintă un mod riguros de abordare a problemei extrapolării. Față de celelalte moduri de tratare, condițiile de invarianță se aplică ecuațiilor fundamentale ale procesului chimic, rezultînd un set de ecuații diferențiale și algebrice care descriu corespondența între cele două reactoare.

Spre deosebire de demonstrația lui Fuller, singura aproximație făcută aici a fost $p/\rho v^2 \gg 1$, judicioasă în numeroase cazuri practice.

Aplicarea metodei a fost ilustrată într-un caz concret: reducerea la scară a unui reactor pentru cracarea dicloretanului. S-a obținut un model nesimilar geometric cu prototipul, dar care păstrează identitatea profilelor de conversie, temperatură și presiune.

ANEXA I

1. Deducerea ecuației (19).
Se aplică operatorul δ relației (1) și se ține seama de condițiile de invarianță (13), (14):

$$\delta\left[\frac{v_R \cdot A\,\mathrm{d}l}{F_{A_0}}\right]_j = 0 \qquad \text{(AI — 1)}$$

$$\frac{A_M \cdot \mathrm{d}l_M}{F_{A_{0,M}}} = \frac{A_P \cdot \mathrm{d}l_P}{F_{A_{0,P}}} \qquad \text{(AI — 2)}$$

$$Dl_M = \frac{A_P}{A_m \cdot Y} \qquad \text{(AI — 3} \equiv \text{19)}$$

2. Deducerea ecuației (20).
Se aplică ecuației (2) operatorul δ și condițiile de invarianță (13), (14):

$$\delta\left[\frac{q \cdot \pi \cdot d\,(\mathrm{d}l) - F_{A_0} \cdot \Delta H_R \cdot \mathrm{d}x_A}{\Sigma F_i \cdot C_{p_i}}\right]_j = 0 \qquad \text{(AI — 4)}$$

Fluxul termic este $q = \alpha\,(T_p - T)$ și, datorită asemănării profilelor de temperatură și conversie, rezultă:

$$(\alpha \cdot d_t)_M \cdot (T_P - T)_M \cdot \mathrm{d}l_M = (\alpha \cdot d_t)_P \cdot (T_p - \\ - T)_P \cdot \mathrm{d}l_P \cdot \left(F_{A_{0,M}}/F_{A_{0,P}}\right) \qquad \text{(AI — 5)}$$

Dacă regimul de curgere este turbulent în ambele reactoare:

$$(\alpha \cdot d_t) \sim \mathrm{Re}^{0,8} \sim Y^{0,8}\left(\frac{A_M}{A_P}\right)^{0,4}$$

se obține:

$$\frac{(T_p - T)_M}{(T_p - T)_P} = \left(\frac{A_M}{A_P}\right)^{1,4} \cdot Y^{0,8} \qquad \text{(AI — 6} \equiv \text{20)}$$

3. Deducerea ecuației (21).
Ecuația (11) din text se pune sub forma:

$$-\frac{\mathrm{d}p}{p}\,\frac{RT}{M_A}\,\frac{1 + \varepsilon x_A}{v^2} = \frac{\lambda}{2}\,\frac{\mathrm{d}l}{d_t} - \frac{\mathrm{d}A}{A} + \\ + \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\mathrm{d}x_A}{1 + \varepsilon x_A} \qquad \text{(AI — 7)}$$

Se aplică operatorul δ, apoi D:

$$\frac{Dp}{p}\,\frac{RT}{M_A}(1 + \varepsilon x_A)\left(\frac{1}{v_P^2} - \frac{1}{v_M^2}\right) = \left(\frac{\lambda}{2\mathrm{d}_t}\right)_M \cdot Dl_M - \\ - \left(\frac{\lambda}{2\mathrm{d}_t}\right)_P - \frac{DA_M}{A} \qquad \text{(AI — 8)}$$

De aici rezultă:

$$\frac{DA_m}{A_M} = \frac{Dp}{p}\,\frac{RT}{M_A}\,\frac{1 + \varepsilon x_A}{v_P^2}\left[\left(\frac{YA_M}{A_P}\right)^2 - 1\right] + \\ + \left(\frac{\lambda}{2d_t}\right)_M Dl_M - \left(\frac{\lambda}{2d_t}\right)_P \qquad \text{(AI — 9} \equiv \text{21)}$$

4. Deducerea ecuației (22).
Ecuația (9) din text se pune sub forma:

$$\frac{\mathrm{d}(2v^2)}{v^2} = -\frac{\mathrm{d}p}{p} - \frac{\mathrm{d}A}{A} + \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\mathrm{d}n}{n} \qquad \text{(AI — 10)}$$

Aplicînd operatorii δ și D se obține:

$$\frac{Dv_M^2}{2\,v_M^2} - \frac{Dv_P^2}{2\,v_P^2} = -\frac{DA_M}{A_M} \qquad \text{(AI — 11)}$$

$$Dv_M^2 = \frac{v_M^2}{v_P^2}\,Dv_P^2 - 2\,v_M^2\,\frac{DA_M}{A} \qquad \text{(AI — 12} \equiv \text{22)}$$

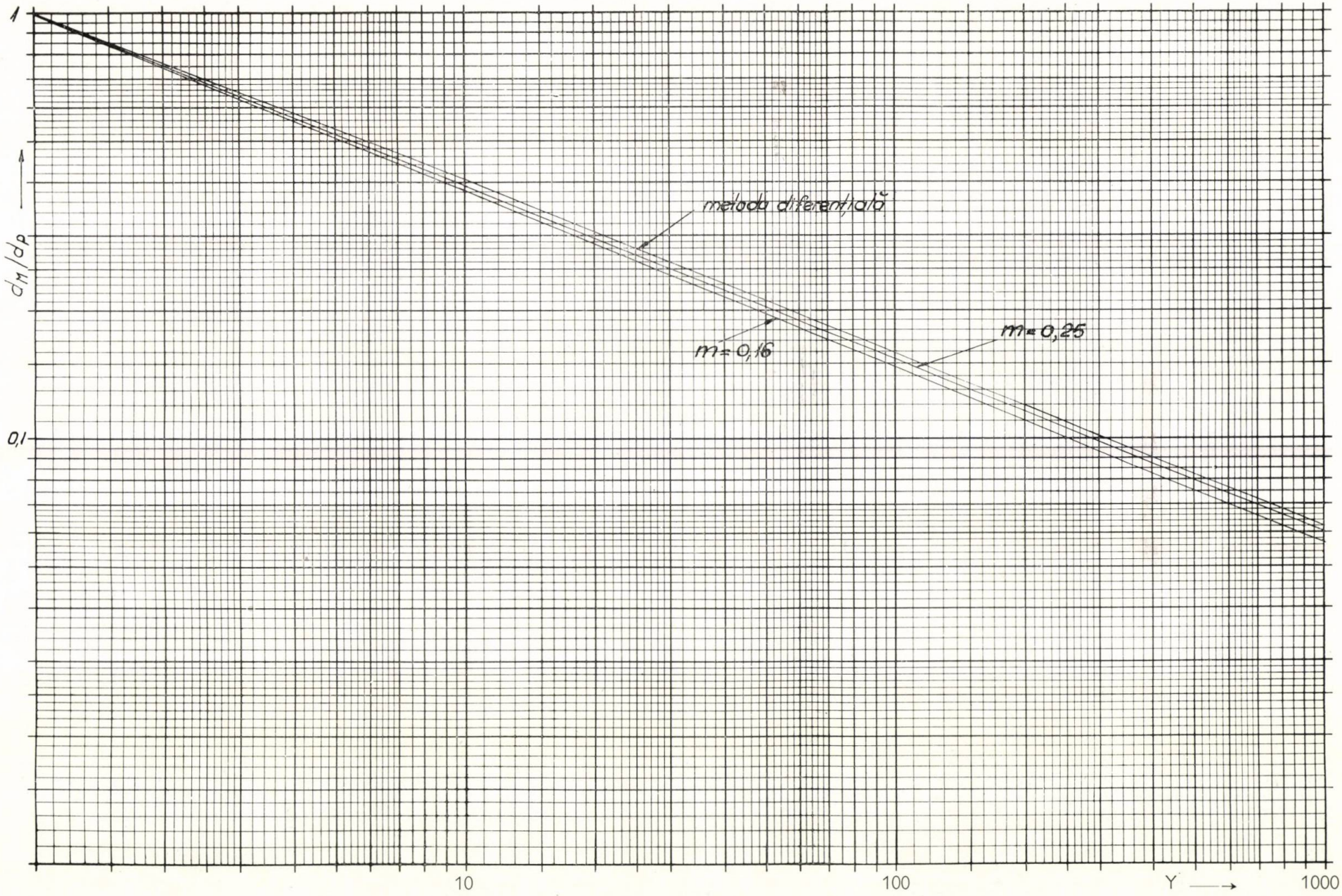


Fig. 6. Variația raportului de reducere la scară a diametrului reactorului, în funcție de raportul debitelor.

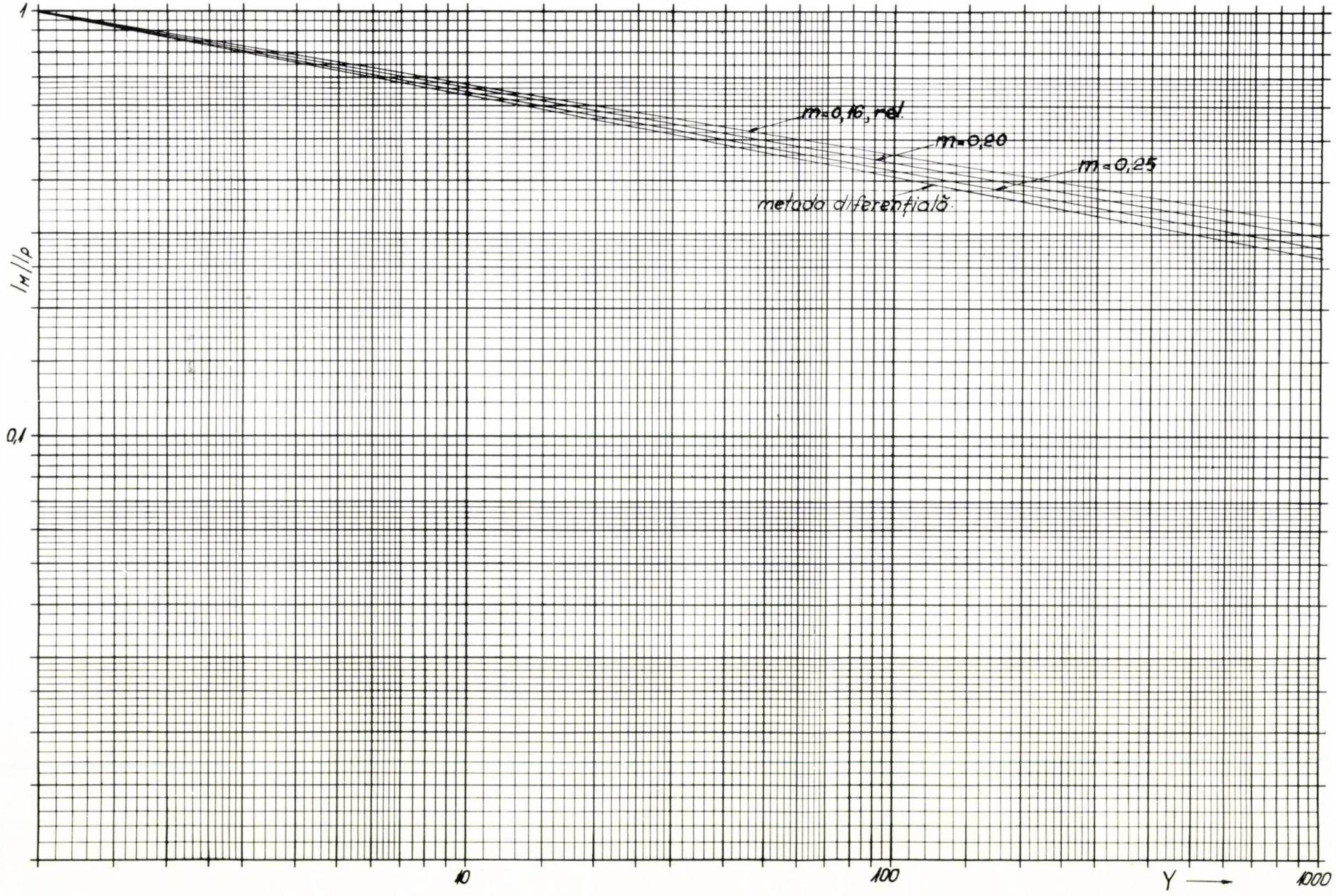


Fig. 7. Variația raportului de reducere la scară a lungimii reactorului, în funcție de raportul debitelor.

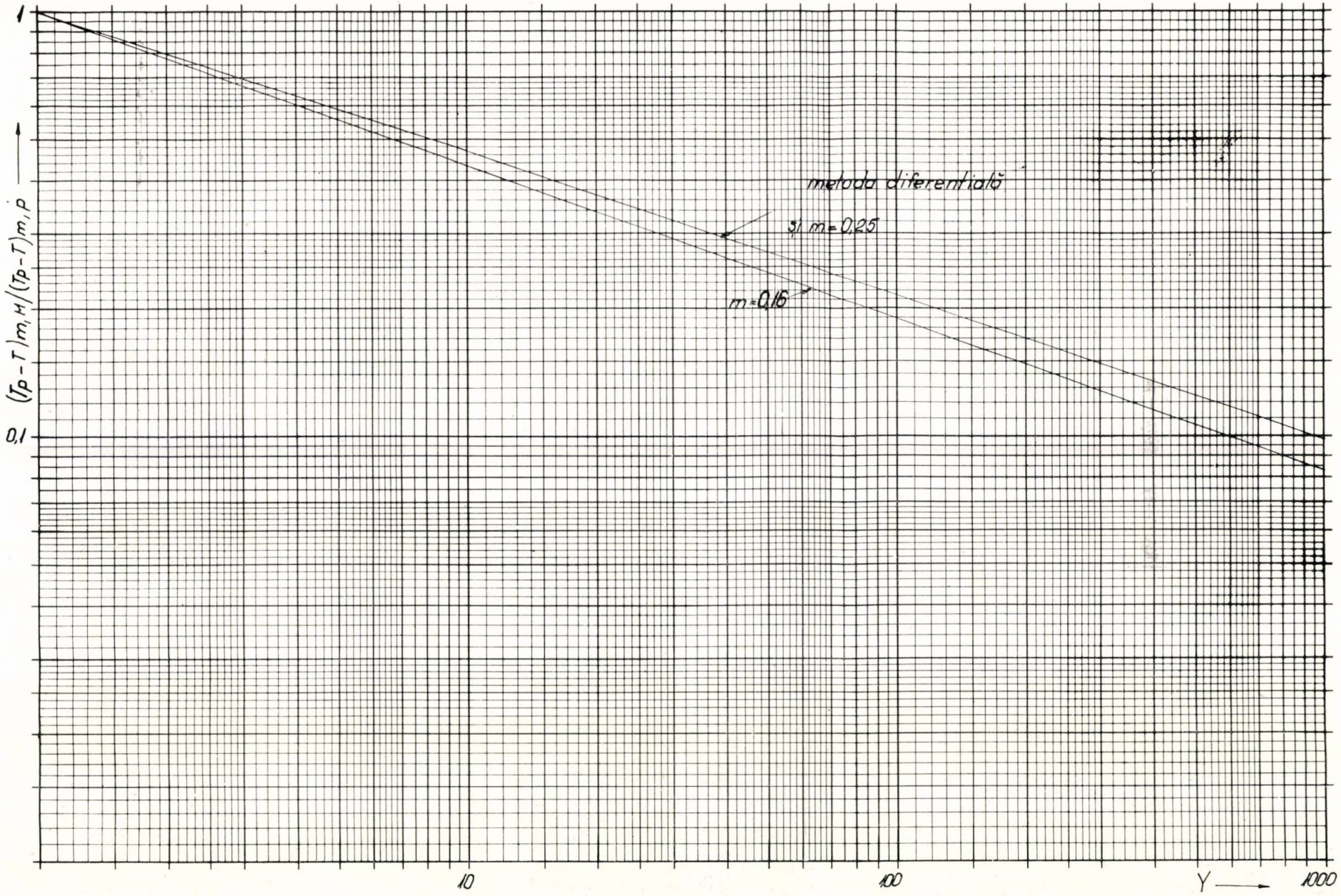


Fig. 8. Variația raportului diferenței de temperatură gaz-perete din model și prototip, în funcție de raportul debitelor.

ANEXA II

Condiția inițială pentru aria modelului

Valoarea $A_{M,0}$ se găsește punînd condiția $DA_M = 0$ în ecuația (21) sau (23). Astfel, din (23) rezultă:

$$\left[\left(\frac{\lambda}{2\,d_t}\right)_{P,0} + \frac{(DT)_0}{T_0} + (Dx_A)_0\right] \cdot \left[\left(\frac{YA_{M,0}}{A_P}\right)^2 - 1\right] = \left(\frac{\lambda}{2\,d_t}\right)_{P,0}\left[Y^{m-1} \cdot \left(\frac{A_{M,0}}{A_P}\right)^{\frac{m-3}{2}} - 1\right] \quad \text{(A II—1)}$$

Cunoscîndu-se valorile inițiale din prototip, respectiv coeficientul de frecare, gradientul de temperatură și gradientul de conversie sau gradientul de presiune și viteza gazului, din (A II-1) se obține o ecuație algebrică în $A_{M,0}$, care se rezolvă printr-un procedeu numeric.

Dacă reactoarele funcționează în condițiile în care gradienții de temperatură și conversie sînt mici, atunci din (A II—1) rezultă:

$$Y^2\left(\frac{A_{M,0}}{A_P}\right)^2 \cong Y^{m-1}\left(\frac{A_{M,0}}{A_P}\right)^{\frac{m-3}{2}} \quad \text{(A II—2)}$$

sau

$$\frac{A_{M,0}}{A_P} = Y^{\frac{2(m-3)}{7-m}} \quad \text{(A II—3)}$$

Relația (A II—3) este chiar ecuația simplă de transpunere la scară propusă de Johnstone (ref. 1, relația 19). Apare, astfel, mai clară diferența dintre metoda de modelare la scară diferențială și modelarea disimilară globală.

Din cercetarea modului de rezolvare al ecuației (A II—1), se observă că valoarea inițială a ariei calculată astfel va fi totdeauna mai mică decît cea prezisă de formula A II-3.

Notații

A — aria transversală a țevii reactorului;
C_p — căldura specifică molară la presiune constantă;
d_t — diametrul țevii;
F — debit molar;
G — debit gravimetric;
h — pas de integrare;
l — lungime reactor;
k_p — constantă de viteză de reacție;
M — masă moleculară;
m — exponent în expresia coeficientului de frecare;
n — număr de moli pe unitatea de masă;
q — solicitare termică;
p — presiune;
R — constanta gazelor;
T — temperatură absolută;
v — viteza gazului;
v_R — viteză de reacție;
x — conversie;
Z — proprietate a sistemului;
Y — raportul de scară $= G_P/G_M$
Re — criteriul Reynolds $= \dfrac{vd_t\,\rho}{\eta}$
α — coeficient parțial de transfer termic;
λ — coeficient de frecare;
ρ — densitate;
η — viscozitate dinamică;
ε — factor de variație a numărului de moli;

Indici

A — reactantul de referință;
i — specia i;
j — puncte corespondente;
M — model;
P — prototip;
o — inițial;
f — final;

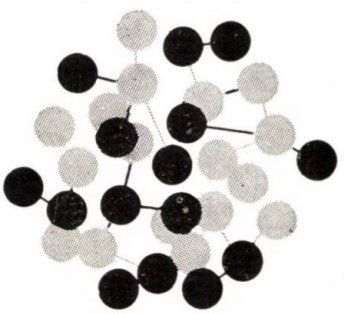
Operatori

δ — diferența valorilor proprietății Z în două puncte corespondente·

$D = \dfrac{d}{\mathrm{d}l_p}$ — variația unei mărimi în funcție de lungimea prototipului.

Bibliografie

1. Dimian, Al., Mihail, R., Rev. de Chimie **23**, nr. 4, 1972, p. 229.
2. Fuller, O. M., Can. J. Chem. Eng., **48**, nr. 2, 1970, p. 119.
3. Barton, D. H. R., Howlett, K. E., J. Chem. Soc. 1949, p. 155.
4. Doraiswamy, L. K., Brahme, P. H., Pai, M. U. Brit. Chem. Eng., nr. 9, 1960, p. 618.
5. Badguerahanian, L., Bellier, A., Crico, A · Génie chimique **88**, 1962, p. 115.
6. Vendel, I., Csćka, I., Szepesi y, L., Magyar Kemikusok Lapja XXIV, nr. 9, 1969, p. 44'
7. Carnahan, B., Luthe·, H. A., Wilkes, J. O., Applied numerical methods, New-York, John Willey, 1969.



J. C. Meakin*

FILTRAREA ÎN LABORATOR

Nu există nici un tip de filtru care să poată fi folosit cu aceleași rezultate în toate filtrările de laborator. Alegerea filtrului celui mai bun pentru o aplicație dată reclamă luarea în considerare a unui număr de factori, cum sînt, în special, viteza de filtrare, efectul de reținere a particulelor de diferite dimensiuni și cantitatea de masă solidă reținută. Mai trebuie să se țină seama și de factorii secundari, cum sînt rezistența mecanică și compatibilitatea chimică.

Articolul de față își propune să discute factorii enumerați și să prezinte o descriere a materialelor filtrante, cu un efect ridicat de reținere a particulelor submicronice, utilizabile în lucrările generale de filtrare a lichidelor și gazelor și în lucrările preparative.

★

Cerințele din ce în ce mai severe ale chimiei moderne au impus dezvoltarea unor medii filtrante, capabile să rețină particule cu dimensiuni de ordinul a cîtorva microni sau submicronice și filtre rezistente în condiții severe de solicitare fizică și chimică. Mediile filtrante disponibile astăzi se extind de la hîrtii de filtru din microfibre de sticlă cu bor, la membrane sintetice poroase din esteri de celuloză, nylon sau PTFE și pînă la materiale sinterizate din sticlă, metal sau material plastic.

Filtre cu acțiune în adîncime și filtre cu acțiune de suprafață

Este necesar să se facă distincție între filtrele cu efect în adîncime și cele cu efect de suprafață. Filtrele cu efect în adîncime rețin particulele solide nu numai pe suprafața lor, ci și în întreaga grosime a stratului. Mecanismul de reținere a particulelor ce străbat suprafața și sînt reținute apoi în stratul filtrant este extrem de complex. Toate materialele fibroase acționează ca filtre de adîncime; parțial, se comportă ca filtre de adîncime și plăcile sinterizate.

Cînd un fluid parcurge un filtru de suprafață, se reține toate particulele cu dimensiuni mai mari decît cele ale porilor filtrului. Membranele filtrante sînt exemple de filtre cu acțiune de suprafață; ele reprezintă în principiu, pelicule subțiri cu pori necomunicanți, care străbat toată grosimea peliculei. Aceste filtre au o capacitate extrem de mare de filtrare, dar prezintă, în comparație cu filtrele de adîncime, o capacitate de încărcare (cantitatea de precipitat separată pînă la colmatarea filtrului) foarte mică.

*) W & R. Balston Ltd., Maidstone, Anglia).

Figurile 1—4 redau microfotografiile a patru tipuri de filtre cu aproximativ același efect de reținere, și anume, un filtru din hîrtie de celuloză (fig. 1), un filtru din hîrtie din fibră de celuloză (fig. 2), un filtru din sticlă sinterizată (fig. 3) și o membrană din ester de celuloză (fig. 4). Cu toate că măririle la care sînt redate aceste filtre sînt diferite, fotografiile redau, în măsură suficientă, diferențele fundamentale dintre cele patru tipuri de filtre.

Concludente sînt diferențele vizibile dintre cele două tipuri de hîrtie de filtru. Fibrele de sticlă prezintă o secțiune circulară, sînt drepte, au un diametru constant și sînt mai fine decît fibrele de celuloză. Caracteristicile hîrtiei din fibre de sticlă depind de diametrul fibrelor folosite; pentru a realiza filtre cu un efect mare de reținere, se folosesc fibre mai fine, ceea ce nu afectează decît în mică măsură volumul golurilor. Spre deosebire de aceasta, proprietățile

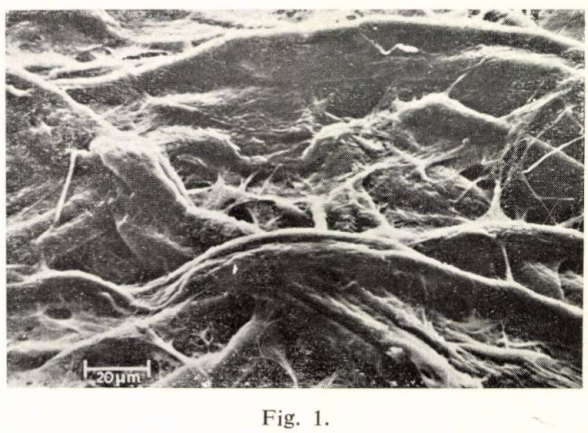


Fig. 1.

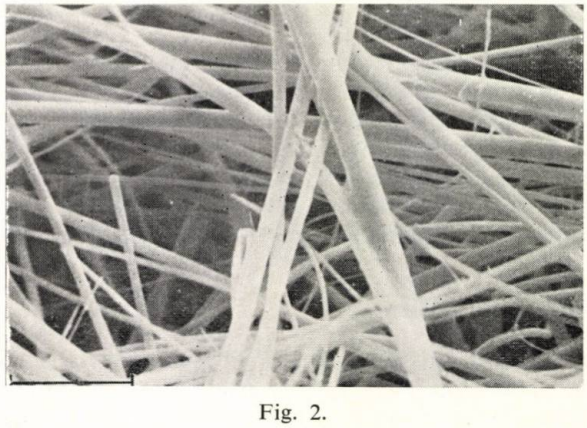


Fig. 2.

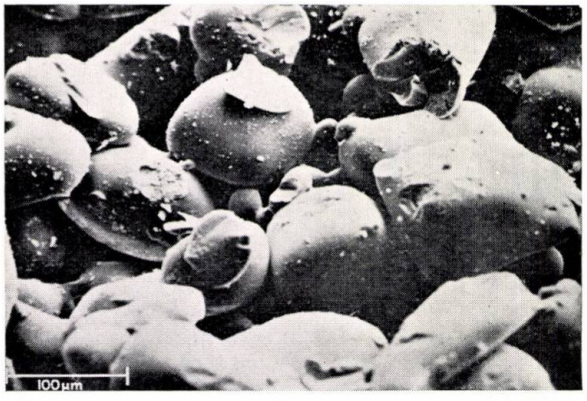


Fig. 3.

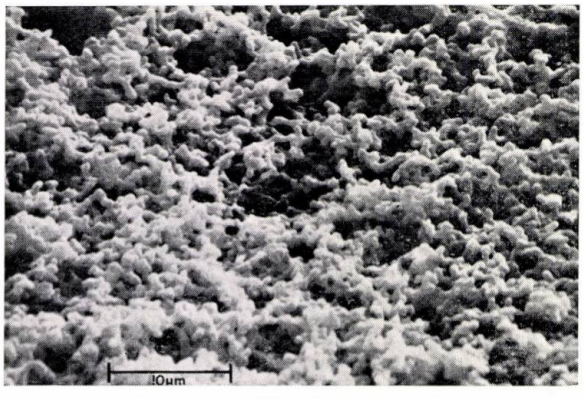


Fig. 4.

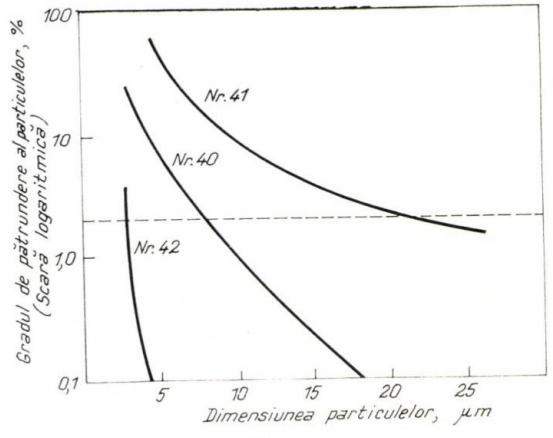


Fig. 5.

hîrtiei de celuloză depind în cea mai mare măsură de tratamentul fibrelor în procesul de fabricare a hîrtiei. Solicitările mecanice la care este supusă masa provoacă gonflarea și despicarea fibrelor, și în funcție de intensitatea solicitării, se pot obține hîrtii cu porozitate diferită. O dată cu reducerea porozității, scade și viteza de filtrare, în schimb crește efectul de reținere.

Filtrarea lichidelor

În alegerea materialului filtrant pentru lichide sînt hotărîtori trei factori; în ordinea importanței aceștia sînt: dimensiunea particulei minime ce urmează a fi reținută, cantitatea totală de precipitat și volumul total de lichid de filtrat. Acești factori sînt exprimați cantitativ prin caracteristicile materialului filtrant: efectul de reținere, capacitatea de încărcare și viteza de filtrare.

Atunci cînd filtrul prezintă pori reali, diametrul acestora poate fi determinat cu exactitate. În cazul membranelor el se determină în mod obișnuit din presiunea necesară mercurului pentru a le străbate. În cazul materialelor sinterizate, el se determină prin dislocuirea cu aer comprimat a lichidului conținut în goluri. Aceste metode de măsurări indirecte nu pot fi aplicate însă în cazul materialelor fibroase, iar efectul lor de filtrare nu poate fi determinat exact decît prin măsurarea directă a penetrației particulelor.

În figurile 5 și 6 se poate vedea proporția de particule de dimensiuni mari care au pătruns, la începutul filtrării într-o hîrtie celulozică normală (fig. 5) și o hîrtie de filtru din fibre de sticlă (fig. 6).

„Dimensiunea echivalentă a porilor", adoptată, în mod uzual, ca mărime de referință, corespunde mărimii acelor particule, care, la începutul filtrării, rămîn pe suprafață, în proporție de 98%, respectiv pătrund în strat, în proporție de 2%. Această mărime s-a dovedit o caracteristică realistă și sigură pentru filtrele cu acțiune în adîncime. Efectul de reținere al acestor filtre crește în timpul funcționării pe măsura creșterii stratului de precipitat.

Există diferite procedee standard pentru determinarea vitezei de filtrare, bazate, în cea mai mare parte, pe durata de trecere a unui anumit volum de apă curată printr-o suprafață de filtrare cunoscută. O metodă care duce la rezultate mult mai apropiate de necesitățile practicii este cea de filtrare a unei suspensii standard; ținînd seama și de tendința de colmatare a filtrului, se poate determina și capacitatea de încălcare a filtrului, În tabela 1 se redau comparativ vitezele de filtrare ale diferitelor tipuri de materiale filtrant, determinate pe eșantioane standard.

Viteza de filtrare se exprimă prin numărul de secunde necesar filtrării primilor 100 ml dintr-o suspensie solidă de substanță organică în apă printr-un disc, cu o suprafață de 8 cm^2, la o diferență de presiune de 66,5 m bar.

Avînd în vedere că filtrele de adîncime prezintă în structura lor multiple ramificații și canale de legătură, o particulă reținută nu influențează decît în

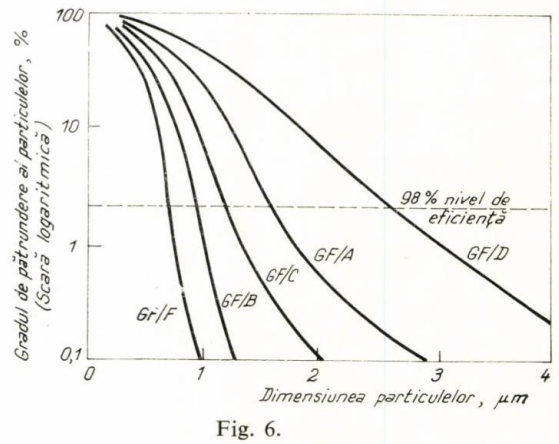


Fig. 6.

Tabela 1

Materialul filtrant	Efectul de reținere nominal, μ	durata filtrării, s
Hîrtie de filtru din fibră de sticlă		
Whatman GF/A	1,6	55
Whatman GF/F	0,7	135
Membrane	1,2	160
Hîrtie de filtru din celuloză	0,8	170
Whatman 42	2,2	4 000
Plăci din sticlă sinterizate		
Porozitate 3	5—15	280
Porozitate 4	2	8 000

mică măsură debitul total ce trece prin filtru. Din această cauză, filtrele de adîncime prezintă o capacitate mai mare de încărcare cu precipitat decît filtrele de suprafață cu același efect de reținere. Valoarea inițială redusă a debitului de filtrare la filtrele din fibră de sticlă se explică prin volumul de goluri al acestora. În figura 7 este redată diferența dintre comportarea unei hîrtii de filtru din fibră de sticlă și a unei membrane, cu același efect nominal de reținere (1, 2 μ), în procesul de filtrare al unei suspensii de proteine. În cazul hîrtiei din fibră de sticlă, curgerea rămîne la un nivel acceptabil pentru lucrările practice, chiar și după filtrarea unui volum mare, în timp ce membrana se colmatează mai repede.

Mulți polimeri biochimici formează suspensii de acest tip. Particulele fine de gelatină colmatează filtrele cu acțiune de suprafață, dar sînt prea mici pentru a putea fi reținute de cea mai fină hîrtie de celuloză. Pentru separarea acestor precipitate, se folosește de cele mai multe ori hîrtie de filtru din fibră de sticlă.

Pentru orice material filtrant este valabilă, în general, următoarea regulă: cu cît efectul de reținere a unui filtru este mai mare, cu atît capacitatea de încărcare și viteza de filtrare sînt mai mici. La filtrele cu reținere în adîncime, debitul total poate fi mărit, în detrimentul vitezei de filtrare, prin alegerea unei hîrtii mai groase de același tip. Pentru creșterea randamentului filtrelor cu capacitate mică de încărcare, cum sînt membranele, se folosesc în laborator antefiltre cu pori grosieri. Din figura 8 poate fi dedusă eficiența cu care o membrană cu porozitatea de 12 μ poate fi protejată de o hîrtie din fibră de sticlă Whatman GF/D.

Alte caracteristici ale filtrelor

Pentru practică, sînt foarte importante și caracteristicile de rezistență ale filtrului, deoarece ele determină stabilitatea lui la acțiunea curentului de lichid, a presiunii și a altor solicitări mecanice. Rezistența mecanică este influențată, la rîndul ei, de compatibilitatea chimică a materialului filtrant cu lichidul filtrat. Datorită structurii sale relativ afînate hîrtia de filtru din celuloză este foarte sensibilă în stare umedă, cu toate că rezistența ei este încă suficientă pentru majoritatea scopurilor. Hîrtiile rezistente în stare umedă, realizate prin impregnare cu rășini sau hîrtiile întărite cu acizi, pot face față însă și unor condiții severe de solicitare.

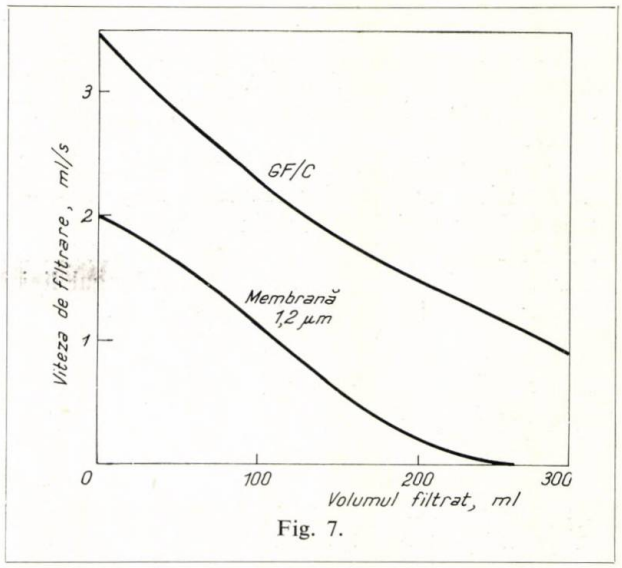


Fig. 7.

Materialele filtrante anorganice sînt extrem de rezistente la acțiunea agenților chimici și la variațiile de temperatură. Hîrtia de filtru din fibră de sticlă și plăcile din sticlă sinterizată nu sînt atacate decît de acidul fluorhidric și de bazele tari. Rezistența mare a hîrtiei din fibră de sticlă fără liant se datorește, probabil, numărului foarte mare de legături slabe ce apar între straturile superficiale de silice hidratată de pe două fibre învecinate.

În ceea ce privește temperatura, hîrtia de filtru din fibră de sticlă poate fi folosită pînă la 500°C, iar precipitatul separat poate fi calcinat direct pe filtrul care servește drept suport inert. Limita de temperatură pentru filtrele din material sintetizat diferă de la caz la caz. Creuzetele filtrante din sticlă pot fi încălzite pînă la 200°C, iar cele din porțelan și metal, pînă la roșu închis. Ele se pot folosi pretutindeni unde se cere o rezistență mecanică mare sau o rezistență chimică excepțională. Rezistența la căldură a membranelor filtrante din esteri de celuloză este foarte scăzută. Ele sînt atacate puternic de solvenții organici. Membranele pot fi confecționate și din alți

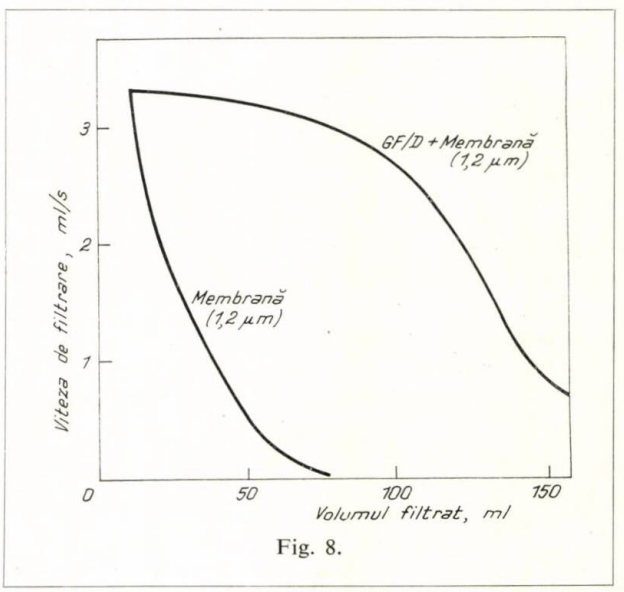


Fig. 8.

polimeri, de exemplu din nylon, sau PTFE, dar acestea sînt scumpe, iar temperatura maximă de exploatare este de numai 250°C. În afară de aceasta, membranele trebuie întinse pe margini, pe dispozitive speciale.

Spre deosebire de hîrtia celulozică, hîrtia din fibre de sticlă nu este higroscopică, iar greutatea ei nu depinde de umiditatea mediului ambiant. Hîrtiile de filtru din fibră de sticlă se folosesc fără pliere, deoarece îndoirea duce la rupturi de-a lungul liniei de cutare, reducînd capacitatea de reținere.

În vederea analizei microscopice a particulelor solide, plăcile din fibră de sticlă și membranele pot fi făcute transparente prin imersarea lor într-un lichid cu un indice de refracție apropiat de cel al sticlei, de exemplu în benzoat de etil sau benzen. Analiza particulelor solide prin absorbție presupune existența unui fond care să reflecte sau să transmită integral lumina. Filtrele albe au o acțiune favorabilă în analiza particulelor colorate.

Separarea culturilor de microorganisme

Vitezele mari de filtrare și caracterul inert al fibrelor de sticlă asigură o reducere la minimum a pericolului degradărilor biochimice și biologice. Majoritatea microorganismelor se încadrează în gama de dimensiuni ce se separă eficient pe hîrtia de filtru din fibra de sticlă. Hîrtia Whatman GF / C constituie un material filtrant recunoscut în separarea limfocitelor în testul de încorporare a trinidinei în DNS, în timp ce hîrtiile GF / C și GF / F servesc la filtrarea culturilor de bacterii. Hîrtia GF / C se folosește pentru separarea culturilor de *staphylococcus aureus*, iar *escherichia coli* poate fi filtrată atît pe hîrtie GE / C, cît și pe hîrtie GF / F. Numărătoarea, prin scintilație gama sau în lichid, poate fi executată cu eficiență mare direct pe hîrtia de filtru.

Hîrtia din fibră de sticlă se folosește, de asemenea, în determinarea poluanților. Hîrtia GF / C este hîrtie normată pentru determinarea suspensiilor solide în apa potabilă, naturală și industrială (Standard Britanic 2690, partea a 9-a). În acest scop, se trece un volum măsurat de apă printr-un disc de hîrtie, spălat și uscat în prealabil, așezat într-un creuzet Gooch sau o pîlnie Hartley. Calcinarea, în vederea determinării conținutului de substanțe volatile sau organice, se face direct pe filtru la 475—500°C.

Filtrarea gazelor

În filtrarea gazelor, se folosesc, în primul rînd, filtrele cu acțiune în profunzime și mai puțin filtrele cu acțiune de suprafață; filtrele de adîncime opun o rezistență mai mică la trecerea gazelor și au o capacitate mai mare de încărcare, raportată la solidul separat. Toate filtrele de adîncime separă din gaze particule mai fine decît cele separate din lichide, ca urmare a legăturii mai puțin strînse a particulelor de liniile de curent ale gazului. În afară de aceasta, ele pot separa și particule extrem de fine, de exemplu virusuri, cu diametre sub 0,1 μ, pe care le rețin cu aceeași eficiență ca și particulele de 1 μ. Aceasta se datorește mișcării browniene, care conduce la devieri relativ mari de la liniile de curent.

În practică, hîrtiile de filtru din fibră de sticlă și hîrtie celulozică nu se folosesc decît în controlul de rutină al poluării totale a atmosferei și anume, în separarea vaporilor de acizi și a fumului sau în separarea microimpurităților anorganice, înainte de analiza prin activare cu neutroni. Hîrtia din fibre de sticlă se folosește, în mod obișnuit, în separarea ceții de ulei, a sporilor, microorganismelor și a altor particule foarte fine. Datorită excelentei sale rezistențe la temperatură, ea reprezintă materialul ideal pentru filtrarea gazelor fierbinți.

Filtre pentru montaj în serie

Turnarea lichidelor într-o pîlnie de filtrare deschisă face parte din operațiile de rutină ale unui laborator, atît în lucrările analitice cît, și în lucrările de chimie preparativă de volum restrîns. Dar atunci cînd urmează să se filtreze volume mari, acest mod de lucru devine incomod și chiar periculos, cînd soluțiile sînt corosive, nocive sau inflamabile. Din această cauză, au fost dezvoltate diferite sisteme de filtre incluse (in-line) sau filtre de imersie — aspirație care permit transvazarea directă a soluțiilor. Aceste dispozitive de filtrare se prezintă sub forma unor cartușe sau plăci fiecare din ele cu avantajele și dezavantajele inerente. Filtrele — plăci suportă diferențe mai mari de presiune, iar recuperarea reziduului de filtrare este mai simplă. De obicei, se folosesc, în acest caz, amestecuri de fibre de celuloză și de azbest.

Filtrele — cartuș sau filtrele — lumînare sînt, în schimb, mai ușor de manevrat și permit o înlocuire ușoară a elementului de filtrare.

Majoritatea materialelor de filtrare pot fi incluse direct în circuitul de lucru; elementele de filtrare din microfibre de sticlă îmbină un efect mare de reținere, o capacitate mare de încărcare și o pierdere de presiune mică cu o mare stabilitate chimică și termică. Filtrele Whatman pentru montaj în serie (in-line) Gamma 12 și Gamma 30 sînt formate din tuburi consumabile din fibră de sticlă, montate într-un cadru durabil din policarbonat sau oțel antiacid. Cele cinci tipuri din această serie au efecte de reținere de la 25 μ la 0,3 μ, pentru lichide; două tipuri acoperă necesarul în lucrările de sterilizare a gazelor.

Un filtru de imersie pentru montaj în serie, de o construcție mai simplă, pentru lucrările de laborator, constă din tuburi filtrante din fibră de sticlă, dotate cu capete terminale interschimbabile, confecționate din polipropilenă. Au fost realizate tuburi cu diametre suficient de mici, astfel încît să poată fi trecute prin gîtul unei sticle normale de 2,5 l și să permită realizarea unui ansamblu ideal pentru transvazarea lichidelor dintr-un recipient în altul.

◇ ◇ ◇

C. Manoliu, Bălaşa Tomi şi Felicia Petruc

Determinarea sodiului, aluminiului şi siliciului într-o sită moleculară prin spectrofotometrie de flacără în emisie şi absorbţie atomică

O dată cu folosirea în practica spectrofotometriei de absorbţie atomică a flăcărilor de N_2O—C_2H_2, a devenit posibilă şi dozarea siliciului [1—6] şi a aluminiului [7—9]. Folosind posibilităţile de lucru în emisie este posibilă şi dozarea foarte uşoară a sodiului [10].

În lucrarea de faţă, se arată modul în care toate elementele majore componente ale unei site moleculare pot fi determinate cantitativ cu ajutorul spectrofotometriei de flacără, lucrînd atît în emisie, cît şi în absorbţie atomică.

Principiul metodei constă în aducerea probei, de analizat prin topitură alcalină în soluţie, pentru determinarea Al şi Si, prin absorbţie atomică, folosind flacăra de protoxid de azot-acetilenă, iar pe o altă parte din probă, se extrage sodiul la cald cu acid clorhidric, fiind determinat apoi în emisie atomică într-o flacără convenţională de aer-acetilenă.

Aparatura folosită

— Spectrofotometru de absorbţie atomică SP 90 A UNICAM prevăzut cu sistem de lucru pentru protoxid de azot SP 94, înregistrator SP 22 şi compresor SP 93.
— Lămpi cu catod scobit pentru Si şi Al de tip UNICAM.
— Arzător pentru absorbţie atomică pentru protoxid de azot-acetilenă.
— Arzător de emisie pentru aer-acetilenă.

Condiţii de înregistrare

A. *Pentru siliciu*
— lucru în absorbţie atomică
— λ = 251,6 nm
— deschiderea fantei = 0,16 mm
— fără filtru
— înălţimea arzătorului = 1,2 cm
— sensibilitate mare
— amplificare = 1
— debit acetilenă = 4,8 l / min
— debit de protoxid de azot = 5 l / min
— curent lampă Si = 15 mA

B. *Pentru aluminiu*

— lucru în absorbţie atomică
— λ = 309,27 nm
— deschiderea fantei = 0,14 mm
— fără filtru
— înălţimea arzătorului = 1,1 cm
— sensibilitate mică
— amplificare = 4
— debit de acetilenă = 4,4 l / min.
— debit de protoxid de azot = 5 l / min.
— curent lampă Al = 10 mA

C. *Pentru sodiu*

— lucru în emisie atomică
— λ = 589 nm
— deschiderea fantei = 0,08 mm
— cu filtru = 2
— arzător de emisie
— înălţimea arzătorului = 2,2 cm
— sensibilitate mare
— amplificare = 4
— debit de acetilenă = 0,8 l / min
— debit de aer = 5 l / min.

Modul de lucru

Proba de analizat se împarte în două, separat pentru determinarea aluminiului şi siliciului, şi separat pentru determinarea sodiului.

a. Pentru determinarea aluminiului şi siliciului se cîntăresc circa 0,3 g probă, cu o precizie de $\pm$0,0002 g, într-un creuzet de platină şi se amestecă în proporţie de 1 : 10 cu un amestec fondant, format din 2 părţi carbonat de sodiu anhidru şi o parte borax. Se topeşte totul la un bec de gaze cu suflător cu aer. După obţinerea unei topituri omogene (circa 1/2 oră), se răceşte uşor şi se dizolvă conţinutul creuzetului, prin fierbere uşoară timp de 2—3 ore, în 100—150 cm^3 apă distilată. Cînd cea mai mare parte a topiturii a intrat în soluţie, se adaugă cîte 2 cm^3 acid azotic concentrat pentru fiecare 100 cm^3 soluţie.

Se obţine, astfel, o soluţie perfect limpede care, după răcire, se aduce într-un balon cotat de 250 cm^3. Soluţia astfel obţinută serveşte, aşa după cum s-a arătat, la determinarea siliciului, cînd se face o diluţie de 2 : 10, cît şi a aluminiului, cînd se face o diluţie de 4 : 10.

Se înţelege că raportul diluţiilor se poate schimba în funcţie de natura probei, în aşa mod însă, încît proba să se încadreze în intervalul curbelor de calibrare pentru aluminiu şi siliciu, după care se supune spectrofotometrării în absorbţie atomică, în condiţiile de lucru arătate.

Nu se vor lăsa soluțiile pînă a doua zi, deoarece este posibil să se depună siliciu sub formă de SiO_2, ceea ce ar modifica rezultatul analizei.

b. Pentru determinarea sodiului, se cîntăresc 0,1—0,2 g probă, cu o precizie de ± 0,0002 g, într-un pahar, se tratează cu 50—75 cm³ sol. acid clorhidric 1 :1 și se ține 2—3 ore pe o baie de apă la fierbere. Se filtrează, se spală cu apă fierbinte de 2—3 ori cu cîte 5—10 cm³. Filtratul cu apele de spălare reunite se aduce într-un balon cotat de 100 cm³, după răcire se completează la semn cu apă distilată, după care se fotometrează în emisie în condițiile arătate la punctul C.

Trasarea curbelor de calibrare

Pentru trasarea curbelor de calibrare, s-a folosit siliciu metalic spectral pur, aluminiu metalic spectral pur și clorură de sodiu spectral pură (substanțe de proveniență JOHNSON, MATTHEY et CO., LIMITED London, respectiv Si JM 424, Al JM 340 și ClNa JMll).

Prepararea soluției-etalon de siliciu s-a făcut plecînd, după cum s-a arătat, de la siliciu metalic. În acest scop se mojarează fin, într-un mojar de agat, circa 1—1,5 g siliciu metalic. Se cîntăresc 0,200 g din pulberea astfel obținută, cu o precizie de ±0,00005 g și se suspendă într-un pahar de teflon (sau în lipsă, într-un pahar de polietilenă sau capsulă de argint) în 50 cm³ soluție 20% de hidroxid de sodiu proaspăt preparată. Se încălzește la fierbere ușoară, pînă ce tot siliciul a intrat în soluție (circa 2—3 ore cel mult). Soluția limpede, după răcire, se aduce într-un balon cotat de 1000 cm³, se completează la semn cu apă distilată. Se omogenizează, după care operație, soluția se aduce spre păstrare într-un vas de polietilenă.

Din soluția astfel obținută, cu un conținut de 0,2 mg Si/cm³, se prepară un set de 5—7 soluții-etalon, introducîndu-se de la 1 la 10 cm³ soluție-standard, în baloane cotate de 50 cm³ și se completează la semn cu apă distilată. Etaloanele, de asemenea se păstrează în flacoane de polietilenă, în caz contrar se vor folosi numai în ziua în care au fost preparate. În figura 1 se redă aspectul curbei de calibrare pentru siliciu, iar în tabela 1 sînt redate datele experimentale obținute și care au stat la baza trasării curbei de calibrare.

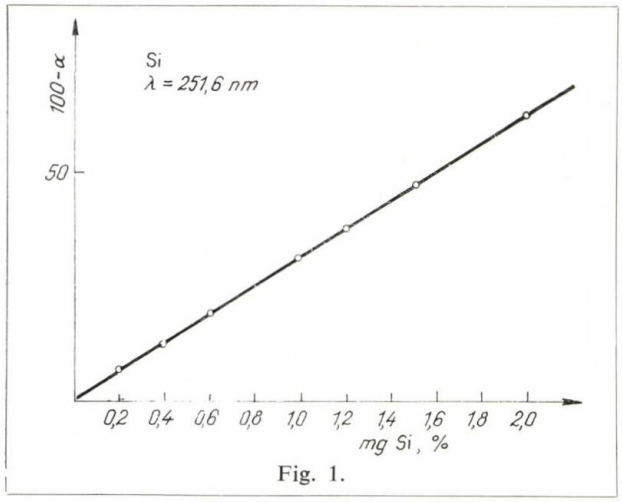


Fig. 1.

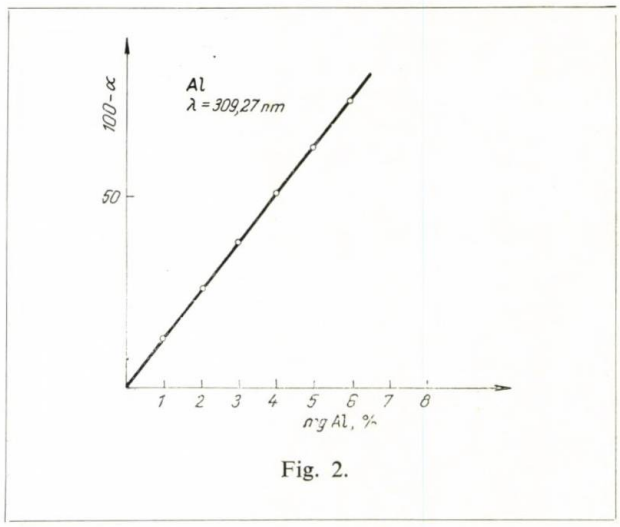


Fig. 2.

Tabela 1

CURBA DE CALIBRARE PENTRU SILICIU

Si, mg	Diviziuni galvanometru 100-a	Ecuația curbei
0,20	6,75	$mg\ Si = \frac{(100 - a) - 0,38}{31,21}$
0,40	12,50	
0,60	19,25	
1,00	31,50	$s = 0,28$
1,20	38,25	
1,50	47,00	
2,00	6,75	

Prepararea soluției-etalon de aluminiu s-a făcut prin dizolvarea a 1,0000 g aluminiu metalic tablă, spectral pur, în cantitatea minimă necesară de acid clorhidric 1 : 1. După dizolvare, se aduce soluția cantitativ într-un balon cotat de 1000 cm³ și se completează la semn cu apă distilată. Se obține astfel o soluție cu un conținut de 1 mg Al / cm³.

Din această soluție, se prepară un set de 5—7 soluții-etalon, introducînd în baloane cotate de 100 cm³, 1 pînă la 10 cm³ sol. standard. Totodată, în fiecare balon cotat se introduce o soluție de clorură de sodiu, astfel încît să corespundă la 100 mg sodiu în fiecare balon, după care se completează la semn cu apă distilată. Soluțiile astfel obținute se fotometrează în absorbție, în condițiile de lucru arătate la punctul B. În figura 2 se redă aspectul curbei de calibrare pentru aluminiu, iar în tabela 2 sînt redate datele experimentale obținute pentru trasarea acestei curbe de calibrare.

Tabela 2

CURBA DE CALIBRARE PENTRU ALUMINIU

Al, mg	Diviziuni galvanometru 100-a	Ecuația curbei
1,0	13,0	$mg\ Al = \frac{(100 - a) - 1,30}{12,34}$
2,0	26,5	
3,0	38,5	
4,0	51,0	$s = 0,23$
5,0	63,0	
6,0	75,0	

Obs.: Ecuația curbei arată că aceasta nu trece prin origine deoarece etaloanele de aluminiu au fost preparate cu un adaos de sodiu.

Prepararea soluției-etalon pentru sodiu este foarte simplă, utilizîndu-se clorură de sodiu spectral pură, uscată în prealabil timp de 2 h la 105°C. Se cîntărește 0,100 g Cl Na care se dizolvă într-un litru de apă distilată. Din soluția obținută se prepară un set de 6—8 etaloane, în baloane cotate de 100 cm^3, măsurînd între 1 și 10 cm^3 din soluția-standard. Soluțiile astfel obținute se fotometrează în emisie, în condițiile de lucru de la punctul C.

În figura 3 se redă aspectul curbei de calibrare pentru sodiu și în tabela 3 sînt redate calculele care au stat la baza trasării acestei curbe.

Tabela 3

CURBA DE CALIBRARE PENTRU SODIU (în emisie)

Na, mg	Diviziuni galvanometru a	Ecuația curbei
0,05	8,0	
0,10	15,0	
0,15	23,0	$Mg\ Na = \frac{a}{154,25}$
0,20	31,0	
0,25	39,0	$s = 0,14$
0,30	46,0	

Rezultate și discuții

Metoda de lucru propusă nu este laborioasă, permite să se dozeze Si și Al în aceeași soluție. Întreaga analiză a unui alumino-silicat este posibil să fie efectuată într-o singură zi de lucru.

Din modul de trasare a curbelor de calibrare se observă că nu s-a ținut seama de compoziția soluției ce urmează să fie fotometrată. Soluția de siliciu se prepară sub formă de silicat de sodiu fără adaos de aluminiu. Soluția de aluminiu se prepară fără adaos de siliciu, dar cu un adaos mare de sodiu. La soluția de sodiu nu se adaugă nici aluminiu, nici siliciu, ceea ce face ca operațiile de calibrare să fie foarte simple și comode.

Acest lucru este posibil, deoarece sodiul nu influențează determinările de siliciu și aluminiu. De altfel, aducerea în soluție pentru determinarea acestor elemente se face prin topitură alcalină, deci cu un exces mare de sodiu.

Urmărind influența ce o exercită prezența sodiului asupra determinărilor de aluminiu, s-a constatat că cantități sub 10% de Na față de Al nu produc nici un fel de perturbații. O dată cu creșterea concentrației în sodiu peste această valoare, apare o creștere în absorbția aluminiului, creștere care devine constantă cînd concentrația în sodiu este de circa 10 ori mai mare; orice adaos suplimentar de sodiu nu mai influențează dozarea aluminiului. Acest lucru reiese din tabela 4 din datele experimentale, și din figura 4, care arată dependența absorbției Al față de adaosul de sodiu. Interesant de remarcat este faptul că prezența sodiului nu exercită nici o influență jenantă asupra determinărilor de siliciu. Acest lucru este arătat în tabela 5.

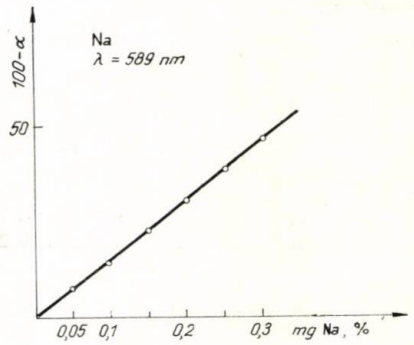


Fig. 3.

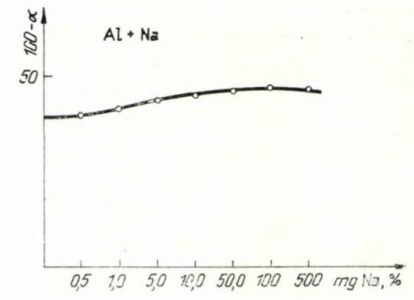


Fig. 4.

Tabela 4

INFLUENȚA ADAOSURILOR DE Na LA DETERMINAREA Al PRIN A. A.

Sol. de Al mg %	Adaos de Na mg %	Diviziuni galvanometru 100-a
4,0	0,0	40,0
4,0	0,2	40,0
4,0	0,5	40,5
4,0	1,0	42,0
4,0	5,0	44,0
4,0	10,0	45,0
4,0	50,0	46,0
4,0	100,0	46,5
4,0	500,0	46,0

Tabela 5

INFLUENȚA ADAOSURILOR DE Na LA DETERMINAREA Si PRIN A. A.

Sol. de Si mg %	Adaos de Na mg %	Diviziuni galvanometru 100-a
5,0	0,0	20,0
5,0	1,0	21,0
5,0	5,0	20,0
5,0	10,0	20,0
5,0	20,0	20,5
5,0	50,0	20,0

În ceea ce privește influența aluminiului asupra determinărilor de siliciu, s-a constatat că aceasta nu există, lucru ce se poate vedea din tabela 6.

Tabela 6

INFLUENȚA Al ASUPRA DETERMINĂRILOR DE Si PRIN A. A.

Sol. de Si mg. %	Adaos de Al mg %	Diviziuni galvanometru 100-a
2,0	0,0	8,0
2,0	1,0	8,0
2,0	4,0	8,0
2,0	6,0	8,5
2,0	10,0	8,0
2,0	15,0	8,0
2,0	20,0	8,5

Practic s-a constatat că siliciul nu este influențat de prezența elementelor însoțitoare aflate în proba de sită moleculară și nici de cea a acelora provenite din topitura alcalină.

Acțiunea jenantă a sodiului asupra determinărilor de aluminiu este înlăturată prin prezența excesului mare de sodiu provenit din topitura alcalină.

Determinările de sodiu nu sînt jenate de elementele însoțitoare — siliciu și aluminiu — din două motive: în primul rînd pentru că sodiul se determină prin „extracție cu acid clorhidric", cînd, practic, celelalte elemente însoțitoare nu pot intra în soluție, și în al doilea rînd, în funcție de natura sitei analizate, chiar dacă în soluția în care se determină sodiul ar fi prezente cantități mici de aluminiu și siliciu, acestea nu pot fi aduse în stare de excitare cu flacăra de acetilenă— aer, prea „rece" pentru aceste elemente.

Tabela 7

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINĂRILE DE Na, Al ȘI Si, LA CÎTEVA PROBE DE SITE MOLECULARE

Proba	Nr. de-term.	găsit Na, %	Val. medie	găsit Al, %	Val. medie	găsit Si, %	Val. medie.	Obs.
SM-1	1	8,50	8,48	11,30	11,15	23,50	23,69	
	2	8,46		11,00		23,70		
	3					23,55		
	4					24,00		
SM-2	1	7,50	7,48	9,20	9,05	21,40	21,52	
	2	7,46		8,90		21,80		
	3					21,50		
	4					21,40		
SM-3	1	7,72	7,84	9,50	9,32	21,23	20,88	
	2	7,90		9,27		20,70		
	3	7,90		9,20		20,80		
	4					20,80		
SM-4	1	8,70	8,65	4,60	4,61	25,90	25,87	
	2	8,60		4,63		25,80		
	3					25,90		
	4					25,90		

În tabela 7 sînt redate o serie de rezultate obținute la determinarea Si, Al și Na la mai multe probe de site moleculare. Din aceste tabele se poate deduce imediat că eroarea medie relativă a acestor determinări nu trece de $\pm$ 2%.

În tabela 8 sînt redate o serie de rezultate comparative gravimetric și prin spectrofotometrie de flacără în absorbție atomică la determinări de siliciu, în probe de site.

Tabela 8

DETERMINĂRI COMPARATIVE DE SiO_2, GRAVIMETRIC ȘI PRIN SPECTROFOTOMETRIE DE FLACĂRĂ ÎN ABSORBȚIE ATOMICĂ

Proba	SiO_2 %, gravimetric	SiO_2, % prin A.A.		Diferențe
S_1	45,50	46,01 46,50	46,25	+0,75
S_2	38,00	38,59 38,70	38,64	+0,64

Concluzii

Se poate afirma că este posibilă o analiză completă a componenților majori dintr-o sită moleculară, Si, Al și Na folosind spectrofotometria de flacără în emisie și absorbție atomică.

Precizia determinărilor este comparabilă cu cea oferită de o analiză chimică, dar prezintă un avantaj net superior, printr-o simplitate mai mare și un timp de lucru în mod simțitor mai redus, în special la determinările de siliciu. Este astfel posibil să se efectueze un număr de 12 probe într-o singură zi de lucru, în mod comod, de un singur tehnician. Metoda elaborată permite să se folosească toate posibilitățile de lucru ale unui spectrofotometru de flacără, realizîndu-se astfel o analiză instrumentală complexă.

Bibliografie

1. Ernest, E. Angino și Gale, K. Billings. Atomic absorption spectrometry in Geology, Elsevier Publishing Company-New-York, 1967, p. 53.
2. Elwell, W. T. și Gidley, J. A. F. Atomic absorption spectrophotometry Pergamon Press London, 1966, p. 119.
3. Price, W. J., Analytical Atomic Absorption Spectrometry, Heyden et Son. Ltd. D. London, 1972, p. 210.
4. Pinta, M., Spectrométrie d'absorption Atomique Masson et. Cie. Editeurs Paris, 1971, p. 315.
5. Govindaraju, K. și L'homel, N., Atomic Absorption Newsletter, **11**, nr. 6, 1972, p. 115.
6. Parker, C. R., Water Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy Copyright 1972 by Varian Techtron PTY. LTD. Australia, p. 69.
7. Barnett, W. B., Kahn, H. L. și Peterson, G. E., Atomic Absorption — Newsletter **5**, 106, 1971.
8. Sheridan, J. E., Spectrovision **25**, 10, 1971.
9. Thompson, A. J., Spectrovision **20**, 7, 1968.
10. Manoliu, C., Tomi, B., Panovici, I. și Popescu, Ov., Chimie Analytique Paris, **52**, nr. 11, 1970, p. 1 270.

Eugenia Baltă, P. Baltă şi V. Pleşu

Metoda termometrică aplicată la dozarea SiO_2

Una din problemele care preocupă sectorul analitic din domeniul industriei silicaţilor este găsirea unei metode de analiză a bioxidului de siliciu care să corespundă cerinţelor actuale ale chimiei analitice moderne. Aceasta, deoarece metodele de analiză utilizate în prezent, deşi se caracterizează printr-o precizie satisfăcătoare, necesită un consum de timp extrem de mare.

Literatura din ultimii ani semnalează o metodă de analiză, principial diferită de cele clasice, bazată pe măsurarea efectelor termice care apar în cazul unor reacţii; metoda poartă numele de analiză termometrică, aparatul utilizat se numeşte „Directthermom" şi a fost prezentat pentru prima dată de dr. Istvan Sàjó [1—4]. Pe baza unui principiu similar, în lucrarea de faţă s-a urmărit punerea la punct a condiţiilor de dozare a bioxidului de siliciu, utilizînd o instalaţie originală, construită la catedra de chimie anorganică şi analitică din cadrul Institutului Politehnic — Bucureşti.

Principiul metodei

Analiza termometrică se bazează pe un principiu termochimic simplu: mărimea efectului termic al unei reacţii chimice este direct proporţională cu cantitatea de produs formată. În mod practic, însă, complexitatea substanţelor reactante determină apariţia şi a unor efecte termice secundare, paralele cu efectul termic al reacţiei utilizată pentru dozarea substanţei respective. Acest fapt determină existenţa anumitor dificultăţi experimentale pe care lucrarea prezentă le-a rezolvat în cea mai mare măsură.

Reacţia chimică ce stă la baza dozării termometrice a SiO_2 este:

$$H_2SiF_6 + 2KCl \rightarrow K_2SiF_6 + 2HCl + \Delta H \qquad (1)$$

SiO_2 este transformat în acid hexafluosilicic, prin dezagregarea probei cu HF:

$$\begin{aligned} SiO_2 + 4HF &\rightarrow SiF_4 + 2H_2O \\ SiF_4 + 2HF &\rightarrow H_2SiF_6 \end{aligned} \qquad (2)$$

Instalaţia utilizată creează posibilitatea măsurării creşterii temperaturii, ca urmare a căldurii degajate de reacţia chimică cu ajutorul unui termistor. Variaţia rezistenţei termistorului cu temperatura este pusă în evidenţă prin dezechilibrarea punţii Wheastone din care acesta face parte.

Instalaţia propriu-zisă este formată dintr-un vas Dewar, în care se introduce vasul de reacţie ce conţine: amestecul de dozat, dezagregat şi adus la un volum convenabil, un vas cu o capacitate de 15—20 cm^3 care conţine reactivul de dozare şi termistorul protejat de contactul chimic cu reactivii. Dezechilibrarea punţii, respectiv creşterea temperaturii termistorului, se măsoară cu un galvanometru cu oglindă, cu o precizie de 0,001°C. Se menţionează că vasul de dozare şi cel cu reactiv sînt din polietilenă, pentru a nu fi atacate de HF.

Figura 1 redă schema de principiu a punţii de măsură, iar figura 2 prezintă schema-bloc a instalaţiei utilizate în lucrarea de faţă.

Studiul preliminar al metodei

S-a început prin etalonarea termometrului cu termistor, obţinîndu-se dreapta din figura 3. În continuare, metoda a fost verificată prin măsurarea efectelor termice la reacţia dintre $BaCl_2$ şi H_2SO_4, determinîndu-se cantitatea de $BaCl_2$ în grame, atît termometric, cît şi volumetric. Dreapta prezentată în

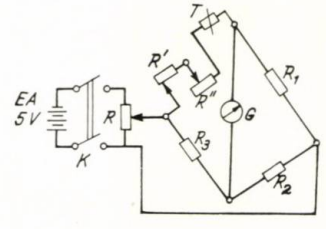


Fig. 1. Schema de principiu a montajului electric:
E — sursă de alimentare; R — rezistenţa de alimentare pentru reglarea sensibilităţii; R' R'' — rezistenţe pentru echilibrarea punţii; R_1 R_2 R_3 — rezistenţele punţii Wheatstone; G — galvanometru „Multiflex" de mare sensibilitate; T — termistor; K — întrerupător bipolar.

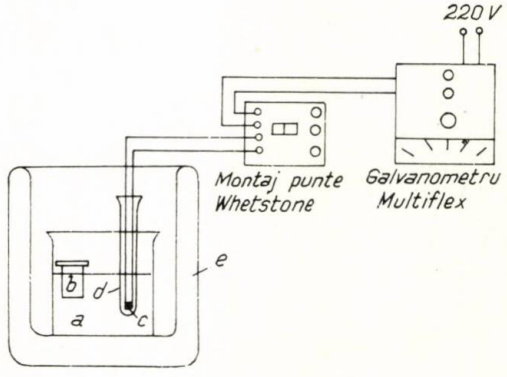


Fig. 2. Schema bloc a instalaţiei utilizate:
a — vas de reacţie; b — vas cu reactiv de dozare; c — eprubetă parafinată; d — termistor; e — vas Dewar.

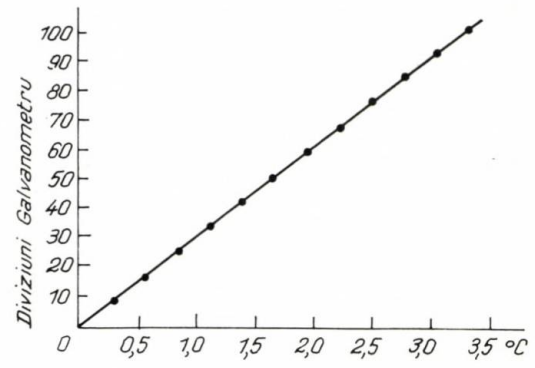


Fig. 3. Dreapta de etalonare a aparatului.

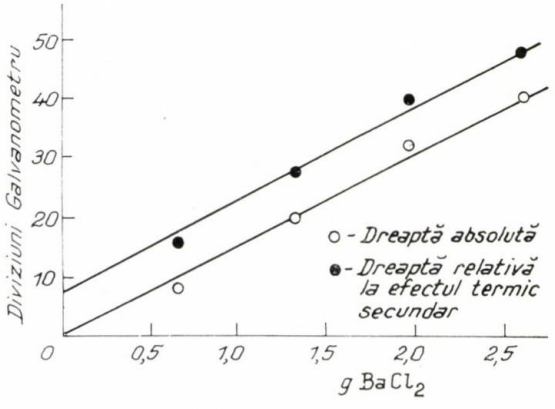


Fig. 4. Dreapta de etalonare a aparatului, stabilită cu $BaCl_2$ 1 N.

figura 4 confirmă existența unei directe proporționalități între produsul reacției, respectiv cantitatea de $BaCl_2$, introdusă inițial (care reacționează cantitativ) și efectul termic apărut, atestînd faptul că metoda poate fi utilizată în scopul arătat anterior. Diferența dintre cantitățile de $BaCl_2$ determinate termometric și cele introduse inițial nu depășește $\pm$ 0,002 g.

În continuare, au fost experimentate condițiile de lucru indicate în literatură [5] pentru dozarea termometrică a SiO_2, utilizînd instalația prezentată. În urma efectuării unor serii de determinări, s-a constatat că modul de lucru descris în literatură nu conduce la rezultate satisfăcătoare. Din aceste motive, a fost efectuat un studiu amănunțit al influenței unor factori, cum sînt: raport molar SiO_2/HF, rolul acidului clorhidric, volumul soluțiilor de analizat, raportul molar SiO_2/KCl asupra preciziei determinării concentrației în SiO_2. S-a utilizat SiO_2, sub formă de cuarț cristalin fin măcinat, care a fost dozat în prealabil după metoda L i t e a n u [6], obținîndu-se concentrația de 99,5 $\pm$ 0,15.

Rezultatele obținute duc la o serie de concluzii, după cum urmează:

— Prima etapă, dezagregarea SiO_2 cu acid fluorhidric cu obținerea acidului hexafluosilicic, decurge în condiții optime, dacă se lucrează cu un raport molar $SiO_2/HF = 1/20$. În aceste condiții, dezagregarea este completă în cel mult 60 min.

— Acidul clorhidric nu influențează practic mărimea efectului termic al reacției utile. Adăugarea acestui acid are, totuși, un rol important la dozarea SiO_2 din silicați. De exemplu, la dezagregarea unei sticle obișnuite, cu formula $Na_2O.0,5CaO.0,5MgO.6SiO_2$, au loc următoarele reacții:

$$2\ (Na_2O \cdot 0,5CaO \cdot 0,5MgO \cdot 6SiO_2) + 56HF \rightarrow$$
$$\rightarrow 12SiF_4 + 4NaF + CaF_2 + MgF_2 + 28H_2O \qquad (3)$$

De obicei, SiF_4, reacționează, în continuare, cu celelalte fluoruri:

$$SiF_4 + CaF_2 \rightarrow CaSiF_6$$
$$SiF_4 + MgF_2 \rightarrow MgSiF_6 \qquad (4)$$
$$SiF_4 + 2NaF \rightarrow Na_2SiF_6$$

Acidul clorhidric reacționează cu hexafluosilicații formați, datorită caracterului acid mai pronunțat decît al acidului hexafluosilicic:

$$CaSiF_6 + 2HCl \rightarrow H_2SiF_6 + CaCl_2$$
$$MgSiF_6 + 2HCl \rightarrow H_2SiF_6 + MgCl_2 \qquad (5)$$
$$Na_2SiF_6 + 2HCl \rightarrow H_2SiF_6 + 2NaCl$$

În ceea ce privește desfășurarea reacției (1) dintre H_2SiF_6 și KCl, puțin probabilă la prima vedere, ea are loc datorită faptului că sînt create două condiții ale deplasării echilibrului chimic de la stînga la dreapta, și anume: formarea atît a unui compus chimic, care, în sistem deschis, părăsește mediul de reacție (HCl), cît și formarea unui precipitat insolubil în condițiile de reacție (K_2SiF_6) [7].

— În ceea ce privește volumul total al reactanților, s-a urmărit găsirea unui volum optim, în așa fel, încît capacitatea calorică totală să fie mică, pe de o parte, iar, pe de altă parte, stabilitatea termică a sistemului să fie cît mai mare.

— Raportul molar $SiO_2/KCl = 1/7$ conduce la obținerea unor rezultate satisfăcătoare.

Parametrii studiați se concretizează în modul de lucru pentru dozarea SiO_2 prezentat mai jos și care cuprinde următoarele etape:

— dezagregarea pe baie de apă încălzită la fierbere a unei cantități de SiO_2 cuprinsă între 0,2 și 0,8 g SiO_2 cu 35 cm^3 HF 40% timp de 60 min;

— adăugarea a 20 cm^3 HCl 1: 1 după răcirea probei;

— diluarea probei cu apă distilată la un volum total de 100 cm^3;

— termostatarea probei și a soluției de KCl (23,8% în apă);

— amestecarea reactanților și măsurarea efectului termic al reacției de precipitare a H_2SiF_6 sub formă de K_2SiF_6.

Dezagregarea se efectuează într-un vas din material plastic (polietilenă) prevăzut cu un dop străbătut de un tub de polietilenă, care joacă rolul unui refrigerent de aer, lungimea tubului fiind astfel aleasă, încît să se asigure reținerea totală a acidului fluorhidric introdus în reacție și a acidului hexafluosilicic format.

Rezultatele obținute sînt concretizate în figura 5 care reprezintă dreapta de etalonare a SiO_2. Abaterile punctelor experimentale obținute prin metoda termometrică, față de dreapta stabilită prin analiză chimică, sînt de maximum $+7.10^{-4}$ g, precizie considerată cu totul satisfăcătoare.

Dozarea SiO_2 din silicații binari de calciu și de sodiu

S-a lucrat cu trei silicați binari avînd compozițiile: $3CaO.2SiO_2$ (obținut prin topire), $2Na_2O.SiO_2$ cristalin, chimic pur și $Na_2O.2SiO_2$ vitros. Conținutul în SiO_2 a fost determinat, pe cale chimică, prin metoda menționată mai înainte [6]. Probele au fost alese, pentru a pune în evidență eventuala influență a prezenței CaO și Na_2O alături de SiO_2 și pentru a acumula date în legătură cu condițiile de lucru și precizia metodei.

La aplicarea metodei termometrice, s-a constatat că la dezagregare cu HF, reacțiile decurg mai violent decît în cazul SiO_2 pur. Pentru a evita pierderi de substanță, s-a micșorat concentrația reactanților, adăugîndu-se 10 cm^3 apă distilată la proba mojarată. Rezultatele unei serii de determinări pentru $3CaO \cdot 2SiO_2$ sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	g, probă	Diviziuni galvanometru	°C	g, SiO_2	% SiO_2 term.	% SiO_2 chimic
1	1,0000	16,5	0,675	0,425	42,5	42,0±0,15
2	1,0000	16,0	0,650	0,418	41,8	42,0±0,15
3	1,0000	16,5	0,675	0,425	42,5	42,0±0,15

Se constată că prezența oxidului de calciu, alături de a bioxidului de siliciu, nu influențează determinarea SiO_2. Aceasta se explică prin faptul că hexafluosilicatul de calciu format în etapa de dezagregare a probei, reacționînd cu acidul clorhidric, formează acid hexafluosilicic și $CaCl_2$ care nu reacționează cu KCl.

Determinările preliminare efectuate pe silicații de sodiu atrag atenția asupra posibilității existenței unei reacții secundare, în sensul că la reacția dintre H_2SiF_6 și KCl, spotul galvanometrului nu se deplasează uniform pînă la valoarea maximă. Se presupune că în condițiile existenței unei concentrații mari de acid fluorhidric în proba de analizat, dintre cele două reacții care ar putea avea loc, și anume:

$$SiF_4 + 2NaF \rightarrow Na_2SiF_6 \quad \text{și} \qquad (6)$$

$$NaF + HF \rightarrow NaHF_2 \qquad (7)$$

cea de a doua (7) ar fi mai plauzibilă. Această ipoteză se bazează pe datele din literatură [7] care afirmă că în soluție apoasă se formează și există ionul HF_2^- (deosebit de $(HF)_n$), ion deosebit de stabil. Această stabilitate se datorește unei legături tricentrice F—H—F care conduce la formarea acidului monoprotic $H[HF_2]$. În continuare, sarea de sodiu a acestui acid reacționează cu KCl:

$$KCl + NaHF_2 \rightarrow KHF_2 + NaCl, \qquad (8)$$

determinînd apariția unui efect termic suplimentar.

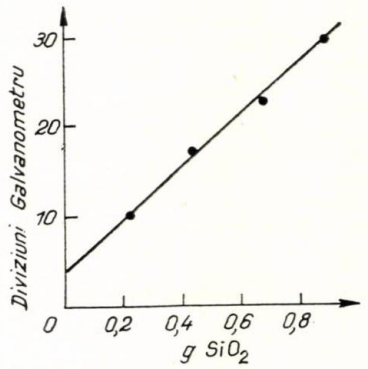


Fig. 5. Dreapta de etalonare pentru SiO_2.

În consecință, evaluîndu-se cantitatea de sodiu din proba de dozare, s-au efectuat probe-martor în scopul obținerii valorii efectului termic suplimentar datorat prezenței ionului de sodiu. Cîteva din rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Silicat de sodiu	% SiO_2 term.	% SiO_2 chimic
1	$2Na_2O \cdot SiO_2$	33,8	34,2
2	$2Na_2O \cdot SiO_2$	33,9	34,2
3	$2Na_2O \cdot SiO_2$	34,0	34,2
4	$2Na_2O \cdot SiO_2$	34,0	34,2
5	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	66,6	66,0
6	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	65,9	66,0

Rezultă că Na_2O din sticlele obișnuite deranjează determinarea bioxidului de siliciu prin metoda termometrică, așa încît este necesară blocarea lui după dezagregarea sticlei.

Această problemă, precum și modul de dozare a celorlalți oxizi din sticlele obișnuite formează obiectul cercetărilor ce se desfășoară în continuare.

Concluzii

Metoda termometrică experimentată pe baza unei instalații de construcție proprie se dovedește utilă pentru dozarea SiO_2 din silicați. Precizările și îmbunătățirile aduse față de datele din literatură deschid perspectiva perfecționării metodei și creșterii preciziei determinărilor.

Bibliografie

1. Sajó, I., Hung. Sci. Instr., 1968, p. 21—28.
2. Sajó, I., Uvegeh termometrias gyorschenzese, 1970, p. 274—79.
3. Sajó, I., Bull. Soc. Fr. Ceram., **85**, 1969, p. 3—22.
4. Sajó, I., Hung. Heab. Ind., **4**, 1969, p. 16—23.
5. Debras, I., Draignard, M., Bull. Soc. Fr. Ceram., **85**, 1969, p. 23—29.
6. Liteanu, C., Paniti, M. Al 39-lea Congres Internațional de Chimie industrială, 3, 1970, p. 47—50.
7. Nenițescu, C. D., Chimie generală, Ed. didactică și pedagogică, București, 1972.

Catinca Simion şi Gh. Bendescu

Purificarea unui etalon analitic de alfa-nitronaftalină prin topire zonală

În scopuri analitice, se folosesc etaloane cu un înalt grad de puritate.

Din sinteza şi purificarea alfa-nitronaftalinei prin antrenare cu vapori, recristalizări repetate din ligroină, distilări repetate în vid, se obţine un produs cu un grad de puritate de aproximativ 99% care nu satisface cerinţele analitice.

Deoarece alfa-nitronaftalina nu se descompune şi nu sublimează la topire, pentru obţinerea unui etalon analitic de înaltă puritate s-a folosit metoda topirii zonale [1—3].

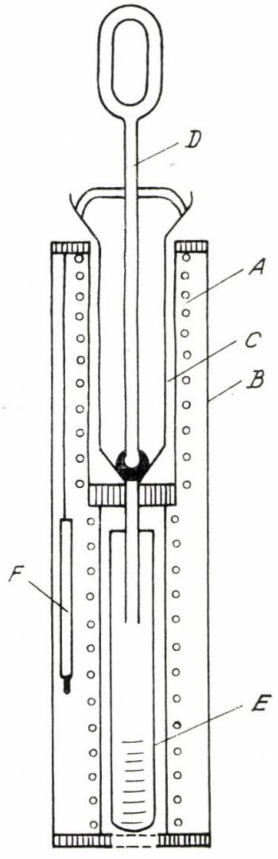


Fig. 1. Dispozitiv de umplere a coloanelor de purificare:

A — rezistenţă de încălzire (înfăşurată pe un tub de sticlă); *B* —manşon de sticlă; *C* — pîlnie de umplere; *D* — supapă de închidere şi deschidere a pîlniei; *E* — coloana de purificare; *F* — termometru.

Aparatul de topire zonală proiectat şi construit în atelierul didactic al Universităţii „Al. I. Cuza"-Iaşi, constă din următoarele părţi principale:

1. Dispozitiv de încălzire şi răcire format din opt zone cu încălzire electrică, fiecare cu o lungime de 6 mm şi opt zone de răcire cu apă, fiecare cu o lungime de 45 mm.
2. Sistem mecanic care asigură deplasarea coloanelor de purificare, de sus în jos şi de jos în sus, după caz, cu şapte viteze cuprinse între 5— 60 mm/h.
3. Opt coloane de purificare (din sticlă) de lungime 500 mm şi diametrul exterior 10 mm.
4. Contor pentru înregistrarea numărului de treceri.
5. Sistem termocuplu-milivoltmetru pentru menţinerea temperaturii constante.
6. Milivoltmetru înregistrator pentru verificarea temperaturii din zonele încălzite.

Umplerea coloanelor s-a făcut cu ajutorul unui dispozitiv prezentat în figura 1. Substanţa se introduce în pîlnia de umplere *C*, căreia i se suplimentează o cantitate de căldură corespunzătoare punctului de topire al substanţei. Cînd substanţa este topită în întregime, se ridică încet supapa *D*, topitura curgînd uniform în coloana de purificare *E*. Cu ajutorul acestui dispozitiv se evită încălzirea substanţei peste punctul de topire şi se asigură o umplere uniformă a coloanei, eliminîndu-se bulele de aer care ar rămîne pe coloană.

După un număr de treizeci de treceri zonale cu viteza de 15 mm/h, coloana s-a împărţit în cinci porţiuni zonale şi s-a făcut încercarea preliminară a purităţii, prin determinarea punctelor de topire. Pentru cele trei porţiuni din partea superioară a coloanei, s-a găsit un punct de topire net, egal cu 57,7°C, iar pentru restul porţiunilor, punctul de topire a fost în intervalul 52,5—53,5°C. Substanţa pură s-a colectat din primele trei porţiuni zonale.

Pentru determinarea exactă a gradului de puritate a alfa-nitronaftalinei obţinută prin topire zonală, s-a folosit analiza termică în regim dinamic de temperatură, prin metoda filmului subţire [4]. Determinarea purităţii se bazează pe trasarea curbelor de topire temperatură-timp pentru proba de cercetat, probă care conţine $p\%$ moli impurităţi şi a unei curbe de topire temperatură — timp pentru proba de cercetat, căreia i s-a adăugat o cantitate cunoscută de impurităţi $q\%$ moli. Depresiunea temperaturii de echilibru solid—lichid pentru aceeaşi fracţie molară de topitură (raportul lichid-solid) fiind proporţională cu concen-

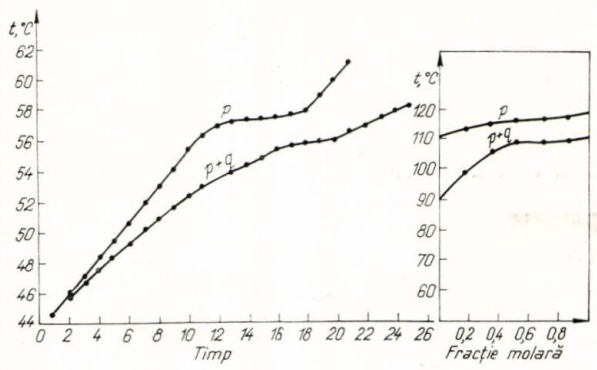


Fig. 2. Curbele de topire ale probelor care conțin $p\%$ moli și $(p + q)$ % moli impurități.

trația în contaminant, din cele două curbe se pot selecta temperaturile necesare calculului purității cu ajutorul ecuației:

$$p = \frac{(T_2 - T_1) \cdot q}{(T_2' - T_1') - (T_2 - T_1)}$$

în care T_1 și T'_1 sînt temperaturile luate de pe curbele de topire a probelor care conțin $p\%$ moli și $(p + q)$ % moli impurități, corespunzătoare fracției molare de topitură y_1; T_2 și T'_2 sînt temperaturile luate de pe curbele de topire a probelor care conțin $p\%$ și $(p + q)\%$ moli impurități, corespunzătoare fracției molare de topitură y_2.

Curbele de topire prezentate în figura 2 s-au determinat cu ajutorul unui aparat (fig. 3), proiectat și construit în atelierul didactic al universității, după un model descris în literatură [4, 5]. Temperatura s-a măsurat cu un termometru gradat în 0,1°C. Drept contaminant, s-a folosit beta-nitronaftalină pură, cu punctul de topire 78,5°C. Pentru determinarea curbei de topire, s-au folosit 0,7 g alfa-nitronaftalină, la care s-au adăugat 0,25% moli beta-nitronaftalină. S-a obținut $p = 0{,}08$, ceea ce corespunde cu o puritate de 99,92%.

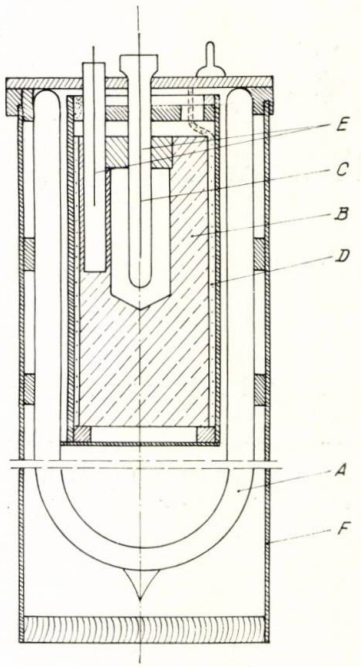


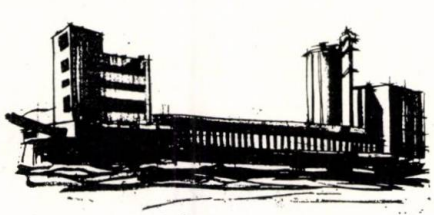
Fig. 3. Aparat pentru determinarea curbelor de topire: *A* — vas Dewar; *B* — bloc cilindric de aluminiu; *C* — vas de măsură, din sticlă; *D* — element de încălzire; *E* — termometre; *F* — carcasă protectoare.

Concluzii

Prin metoda topirii zonale, s-a obținut un etalon de alfa-nitronaftalină, cu o puritate de 99,92%. Determinarea gradului de puritate s-a făcut prin analiză termică.

Bibliografie

1. Pfann, W. G., Zone Melting, John Wiley, New York, 1958.
2. Schildknecht, H. Zone Melting, Academie Press, New York, 1966.
3. Herington, E. Zonnaia plavka organiceschih veşcestv, Moskva, 1965.
4. Smit, W. M., Rec. Trav, Chim. Pays-Bas, **75**, 1956, p. 1 309.
5. Smit, W. M. şi Kateman, G. Anal. chim. Acta, **17**, 1957, p. 162.



Constanța Rizescu, Al. Chiriță, Vera Andronescu, Alla Leahu și V. Cănciu

Calitatea bromhidratului de scopolamină obținut în industria de medicamente din România

Scopolamina, alcaloid cu nucleu tropanic, este răspîndită în plantele diferitelor specii din familia *Solanaceae*. În fabrica de medicamente „Biofarm" s-a extras scopolamina din *herba Daturae innoxiae Mill.*, plantă uscată, după un brevet românesc original [14]. Ca urmare a aplicării pe scară industrială și de laborator a brevetului menționat, s-a obținut o substanță (bromhidrat de scopolamină) care a fost incadrată din punct de vedere analitic în prevederile FR VIII și a farmacopeelor de circulație internațională în care aceasta este citată. Puritatea substanței a fost verificată prin cromatografie pe hîrtie și în strat subțire, iar conținutul în substanță activă, prin aplicarea metodelor de dozare citate de farmacopei [4, 8, 12, 13].

Bromhidratul de scopolamină este citat în numeroase farmacopei de circulație internațională [3—13]. Acestea prevăd următoarele condiții de calitate:

Solubilitate: substanța este ușor solubilă în apă, solubilă în alcool, puțin solubilă în cloroform și, practic, insolubilă în eter. La determinarea solubilității în alcool se folosește alcoolul de 95°, dar și cel de 90° [8, 10, 12].

Punctul de topire: poate fi situat în intervalul 191—197°C [9, 13], dar, în general, este cuprins în intervalul 195—200°C [3—8, 10—12].

Puterea rotatorie specifică: este cuprinsă între — 24 și — 26° (FR VIII : -22 — -26°).

Limita de aciditate: se determină prin titrare cu o soluție de hidroxid de sodiu, în prezența roșului de metil ca indicator [3—10, 13] sau cu turnesol [11, 12]. Ph. Hung. VI [4] prevede determinarea *p*H-ului unei soluții apoase, care nu trebuie să fie mai mic de 4,5.

Alcaloizii străini: se identifică cu soluție de amoniac și cu soluție de hidroxid de sodiu. Ph. Hung. VI îi identifică prin cromatografie pe hîrtie dînd R_f-ul informativ al hiosciaminei = 0,54.

Substanțele ușor oxidabile: pentru determinarea acestora soluția apoasă a substanței se tratează cu cîteva picături dintr-o soluție de permanganat de potasiu. Coloratia care apare trebuie să se mențină cel puțin 5 min. În majoritatea farmacopeelor [3], [5—10, 12] există următoarea precizare: „soluția să nu se decoloreze *complet* în 5 min", care ar trebui introdusă și în FR VIII.

Pierderea prin uscare trebuie să fie cuprinsă între 10 și 13%.

Reziduul la calcinare nu trebuie să depășească valoarea de 0,1% (maximum 0,2%) [8].

Determinarea cantitativă se face prin evaluarea scopolaminei, printr-o titrare în mediu neapos, cu acid percloric 0,1 N [3—7, 9—11, 13], alcalimetric [12] sau prin evaluarea bromului argentimetric [4, 8]. Conținutul în substanță pură admis de farmacopee este cuprins între 98—101% sau 98,5—102% [3, 10].

Herba Daturae innoxiae Mill., provenită din culturile efectuate în anul 1970, a avut un conținut scăzut în scopolamină (0,08—0,19 g%, față de minimum 0,25 g%, cît prevede brevetul menționat) și ca urmare, bromhidratul de scopolamină obținut de autori, analizat după FR VIII și alte farmacopei, a fost necorespunzător la unii parametri de calitate. Pentru obținerea unei substanțe corespunzătoare, a fost necesară aplicarea mai multor variante de purificare, ceea ce a dus la pierderi în substanță activă și deci, o micșorare a randamentelor. Purificările suplimentare au fost utilizate în special pentru remedierea următorilor parametri: solubilitatea în alcool, limita de aciditate și substanțele ușor oxidabile. În acest scop, au fost făcute mai multe încercări de recristalizare din diferiți solvenți, în absența sau în prezența unor decoloranți. Cele mai bune rezultate s-au obținut folosind drept solvent etanolul și drept decolorant, cărbunele Norit.

Probele repurificate au fost analizate din punct de vedere calitativ și cantitativ în conformitate cu prevederile FR VIII și a celorlalte farmacopei. Conținutul în substanță activă s-a încadrat în limitele admise (99—101%). Ceilalți parametri de calitate au corespuns limitelor admise de FR VIII și de celelalte farmacopei de circulație internațională.

Verificarea purității probelor s-a făcut prin cromatografie pe hîrtie, după tehnica indicată de Ph. Hung. VI [4] sau prin cromatografie în strat subțire, după tehnicile indicate în literatură [1, 2]. Nu a fost constatată prezența altor alcaloizi în afară de scopolamină.

Se subliniază faptul că, în urma cercetărilor efectuate, de autori s-a obținut, pentru prima oară în țară, bromhidratul de scopolamină românesc, care corespunde normelor internaționale de calitate și care poate fi folosit cu succes la realizarea diferitelor forme farmaceutice.

Bibliografie

1. Noirfalise, A., Mees, G., J. of chromatogr., **31**, 1967, p. 594.
2. Debraska, W., Czyszewska, S., Farm. Polska, **27**, 1971, p. 365.
3. Farmacopeea SUA (U.S.P. XVIII), 1970, p. 598.
4. Farmacopeea ungară (Ph. Hung. VI), 1970, p. 329.
5. Farmacopeea cehoslovacă (Ph. Bohemoslovenica), 1970, p. 1 057.
6. Farmacopeea europeană **II**, 1969, p.188.
7. Farmacopeea britanică (B.P.), 1968, p. 480.
8. Farmacopeea RFG (D.A.B. VII), 1968, p. 884.
9. Farmacopeea URSS **X**, 1968, p. 609.
10. Farmacopeea internațională **II**, 1967, p. 277.
11. Farmacopeea franceză (Codex VIII), 1965, p. 960.
12. Farmacopeea italiană **VII**, 1965, p. 614.
13. Farmacopeea română (F. R. VIII), 1965, p. 599.
14. * * * Brevet RSR, nr. 51 096 (1966).

Gh. Balica şi A. Vărzaru

NOI UTILIZĂRI ANALITICE A UNOR DERIVAŢI AI OXINEI. II.

Contribuţii la indentificarea prin cromatografia pe hîrtie a azotiţilor din apele industriale

În industria chimică apele se poluează cu azotiţii în cursul următoarelor tehnologii: fabricarea acidului azotic şi a îngrăşămintelor cu azot; tehnologia de nitrare; sinteză de medicamente; sinteza unor intermediari în industria de coloranţi azoici etc.

Literatura de specialitate menţionează pentru identificarea şi dozarea azotiţilor din ape industriale metode variate. Dintre acestea, metodele colorimetrice sînt aplicate în majoritatea laboratoarelor uzinale sau de cercetare etc.

Metodele colorimetrice se pot clasifica în două mari grupe:

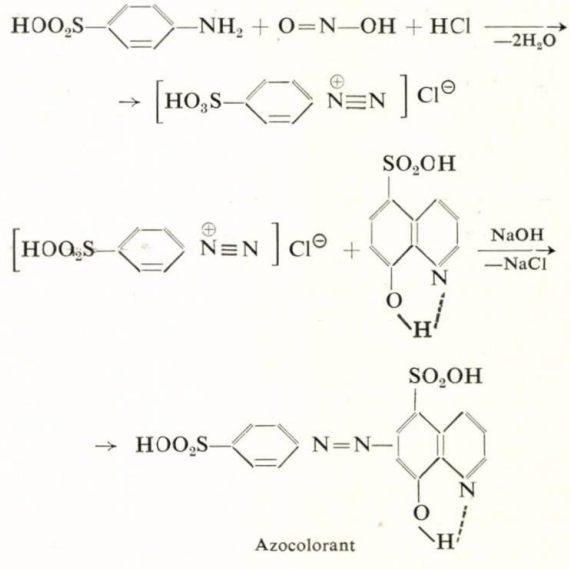
a) Metode care au la bază formarea de azoderivaţi (reactivul Griess) [1—3] şi alte metode modificate ale acestui reactiv [4—7].

b) Metode cu diferiţi compuşi organici: rivanol [8], indol [3], antipirină [3], rezorcină [9], acid tioglicolic [10], acidul H (—amino—8—naftol—3,5 disulfonic [3].

De asemenea, în ultimul timp literatura mai menţionează determinarea azotiţilor din apele industriale, reziduale etc. prin extracţie cu dizolvanţi şi spectrofotometrie (metoda A. Forris şi Th. R. Sweet) [11]. Metodele cromatografice semnalate în literatură pentru identificarea azotiţilor utilizează în acest scop o reacţie de culoare [12,13]. Deoarece reactivul Griess foloseşte substanţe toxice ca α-naftilamina, substanţă uşor degradabilă în timp, în lucrarea de faţă propunem înlocuirea α-naftilaminei cu o soluţie a acidului 8-hidroxichinolin-5-sulfonic, stabilă în timp şi lipsită de toxicitate. De altfel, acest reactiv a mai fost utilizat de noi pentru identificarea unor compuşi biologici cu funcţiunea amină primară liberă [14, 15].

Separarea cromatografică a ionilor de NO_2^- s-a efectuat pe hîrtie Whatman 2, prin developarea cu un amestec de *n*-butanol-piridină şi hidroxid de amoniu 25% (40 : 20 : 40) [16].

Anionii NO_2^- separaţi pe hîrtia cromatografică s-au localizat prin tratare cu o soluţie de acid sulfanilic în acid clorhidric, cînd se formează sarea de diazoniu, care prin cuplare ulterioară cu soluţia alcalină de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic formează pete colorate în roşu aprins de azocoloranţi ai oxinei sulfonate. Reacţiile chimice care au loc sînt următoarele:



Reactivi necesari

1. Alcool *n*-butilic pentru cromatografie
2. Piridină p.a.
3. Hidroxid de amoniu, soluţie 25%
4. Soluţie de azotit de sodiu de următoarele concentraţii: 0,01%, 0,02%, şi 0,1%
5. Acid sulfanilic 0,5% în soluţie de HCl, 5%.
6. Acid 8-hidroxichinolin-5 sulfonic 0,5% în NaOH 5%

Partea experimentală

Separarea cromatografică s-a efectuat descendent în vase pentru cromatografie tip Chropa, pe hîrtie Whatman, nr. 2, benzi de 30 cm x 5 cm. S-a trasat startul la 6 cm. Cu ajutorul unei micropipete s-au aplicat 0,01 — 0,02 ml din soluţiile de azotit de sodiu de concentraţiile menţionate. S-a uscat la aer timp de 5

min, apoi s-a supus uscării cu amestecul de solvenți menționați circa 5,5 ore. Saturarea atmosferei din vasul de cromotografie s-a realizat cu același amestec. Benzile s-au scos și s-au uscat la aer 10—20 min, după care s-au menținut 3 min în etuvă la 80—90°C. În continuare s-au fixat pe o baghetă de sticlă cu ajutorul unor cleme și s-au supus următorului tratament: s-au pulverizat cu soluția de acid sulfonilic cînd s-a format sarea de diazoniu slab-gălbui, urmată după 2—3 min de o altă pulverizare cu soluție de acid 8—hidroxichinolin—5—sulfonic, cînd s-au obținut pete colorate în roșu-aprins.

Observații

Pentru identificarea ionilor NO_2^- din apele reziduale prin cromatografie pe hîrtie, cu ajutorul acidului 8—hidroxichinolin—5—sulfonic este necesară complexarea prealabilă a ionilor Fe^{3+}; Cr^{3+} cu o soluție de EDTA 5% sau de citrat de sodiu 5%, deoarece acești ioni jenează reacția.

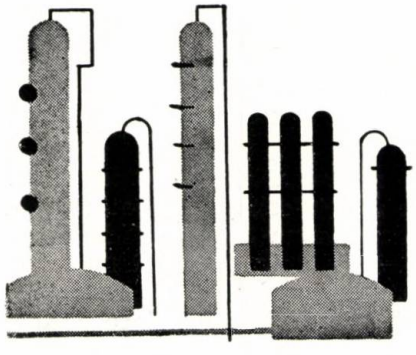
Concluzii

1. S-a instituit o nouă reacție de culoare pentru identificarea ionilor NO_2^-, prin utilizarea acidului 8—hidroxichinolin—5—sulfonic. Valoarea R_f pentru condițiile de lucru date este $R_f = 0{,}43$, iar sensibilitatea reacției de culoare este de 1 μg/ml.

2. Utilizarea acidului 8—hidroxichinolin—5—sulfonic la recunoașterea cromatografică a ionilor NO_2^- prezintă avantajul că în soluție alcalină este stabil în timp față de alți reactivi clasici ca α—naftilamină etc. Nu prezintă toxicitate.

Bibliografie

1. Kolthoff, I. și Belcher, B. Volumetric Analysis, III, 1957 p. 182.
2. Rider, B. F. și Mellon, M. G. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **18,** 1946, p. 96.
3. Kodama, K. Methods of Quantitative Inorganic Analysis. An Enciclopedia of Gravimetric, Titrimetic and Colorimetric Methods. Interscience Publichers a division of John Wiley Sons New-York — London, 1963, p. 466—467.
4. Shim, M. B., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **13,** 1941, p. 33.
5. Kershaw, N. F. și Chamberlain, N. S. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **14,** 1942, p. 312.
6. Bernes, H. și Folkard, A. R., Analyst, **76,** 1951, p. 599.
7. Ato, S. și Aoki, H. Repts. Sci Research Inst. Tokio, **30,** 1954, 329.
8. Svach, M. și Zyka, J. Z. Anal. Chem. **148,** 1955, p. 1.
9. Sanchez, J. A., Rev. asoc. bioquim. Arg., **16,** Nr. 64, 1949, p. 3.
10. Ziegler, M. și Glenser, O. Z., Anal. Chem., **144,** 1955, p. 187.
11. Ionescu, T. D., Constantinescu, S., Marcoci, G., Moțoc, M. și Petre, I. Analiza apelor (naturale, potabile, industriale, reziduale), Ed. Tehnică, București, 1968, p. 70—72.
12. Täufel, K. și Serzisco, R. Ernöhumgsforschung, **1,** 1956, p. 148, după C.A. 1956, p. 876.
13. Născuțiu, T. Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice, Ed. Academiei R.P.R., 1961, p. 245.
14. Balica, Gh. și Ștefan, Il. Rev. Chim., nr. 5, 1973, p. 390—391.
15. Balica, Gh. și Vărzaru, A. Rev. Chim. (sub tipar).
16. Norwitz, G. Analyst, **91,** 1966, p. 553.



S. Sîrbu şi P. Popovici

Cromatograf de gaze cu funcţionare după program

Cromatografia de gaze, ca metodă de separare şi determinare cantitativă a compoziţiei amestecurilor multicomponente, a cunoscut în ultima perioadă o dezvoltare fără precedent şi ar fi imposibil de conceput evoluţia chimiei, atît pe plan teoretic, cît şi practic fără aportul ei.

Caracteristici, ca: dozare simultană a unui număr mare de componenţi conţinuţi în probă, selectivitate ridicată (care merge pînă la separarea izomerilor), sensibilitatea deosebită (putînd decela urme de substanţe de ordinul a 1 p.p.m.), timp redus de analiză, eficacitate şi simplitatea tehnică de lucru, largi posibilităţi de automatizare şi aplicare în cele mai variate domenii, fac din cromatografie în fază gazoasă una dintre metodele cele mai eficace de analiză.

Pentru cercetarea ştiinţifică, cromatografia pune la dispoziţia cercetătorului o serie de posibilităţi de analiză a compuşilor în diferitele momente ale procesului tehnologic, iar prin programul de analize stabilit se pot obţine diagrame complete ce ilustrează mersul experimentelor.

Automatizarea analizelor cromatografice în cercetare elimină, pe de o parte, erorile subiective privind precizia luării şi introducerii probelor, iar, pe de altă parte, prin programul stabilit, se asigură o sistematizare a efectuării analizelor pentru urmărirea continuă a evoluţiei procesului tehnologic.

Cromatografele de gaze de tipul C—6 concepute şi confecţionate în cadrul Institutului „Chimigaz", urmăresc satisfacerea deziderateloor precizate şi ajută direct cercetătorul.

Construcţia cromatografului de gaze

Cromatograful de gaze C—6 funcţionează după schema dată în figura 1.

Gazul eluent (H_2) din butelia *1* trece prin reductorul de presiune *2* la regulatorul de presiune *3*, şi apoi, cu ajutorul ventilului *4*, se reglează debitul necesar pentru analize. Presiunea gazului eluent este măsurată de manometrul *5*. Circuitul gazului eluent se continuă prin celulele de referinţă ale catarometrului *6*, dozatorul *7*, evaporatorul *8*, coloanele cromatografice *9* şi celulele de măsură a catarometrului, după care iese în atmosferă.

Dozatorul probei gazoase *7* are două poziţii, şi anume: poziţia *A*, în care proba de analizat intră prin ştuţul *a*, trece prin bucla de volum constant *D* şi iese prin ştuţul *b*, mai departe în instalaţia tehnologică şi *B'* realizat prin rotirea ventilului dozator cu 60°;

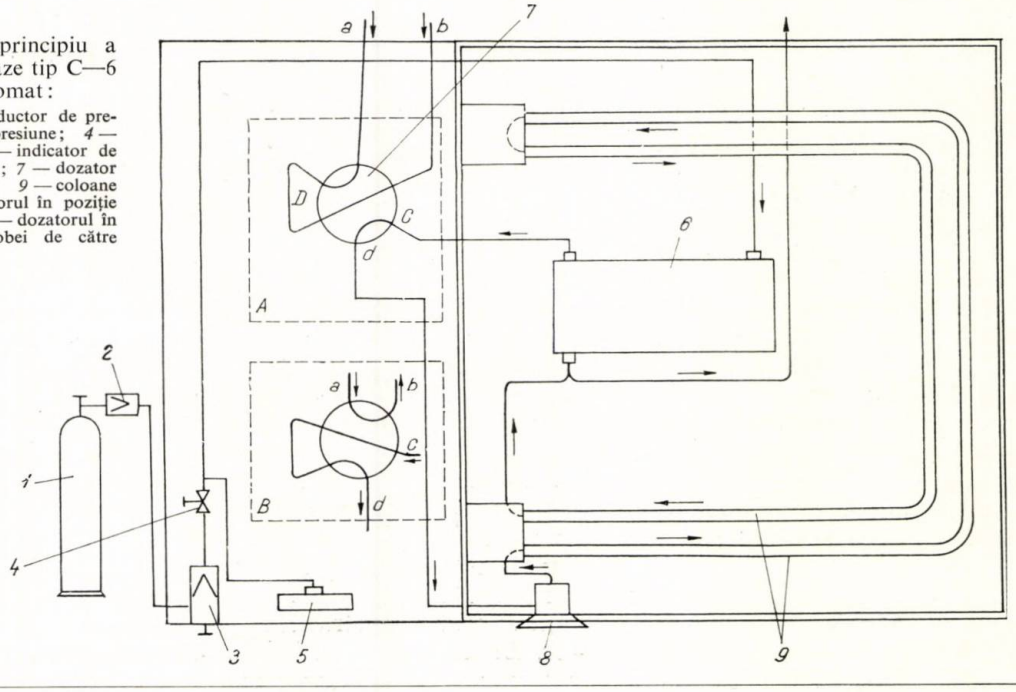


Fig. 1. Schema de principiu a cromatografului de gaze tip C—6 cu dozator automat:

1 — butelie de gaz; *2* — reductor de presiune; *3* — regulator de presiune; *4* — ventil de laminare fin; *5* — indicator de presiune; *6* — catarometru; *7* — dozator automat; *8* — evaporator; *9* — coloane cromatografice; *A* — dozatorul în poziţie de pregătire a probei; *B* — dozatorul în poziţie de preluare a probei de către gazul eluent.

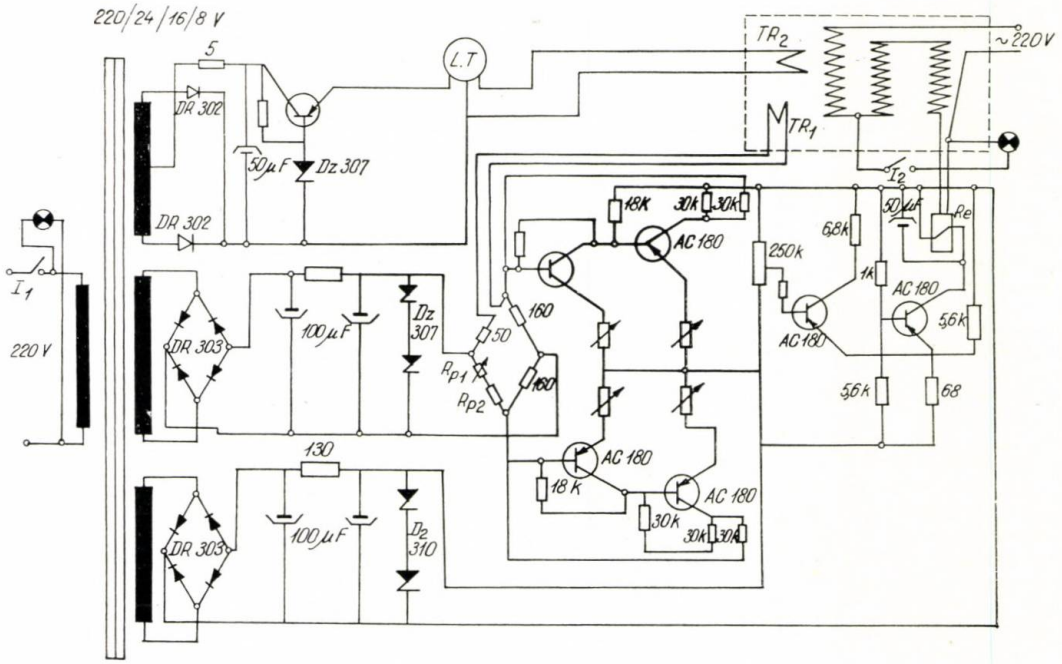


Fig. 2. Schema regulatorului de temperatură:
TR — termorezistențe *pt* — 100; *Rp* — rezistența de programare; *Re* — releu electromagnetic; *LT* — logometru indicator de temperatură.

gazul eluent care intră prin ștuțul *c* preia gazul de analiză din bucla cu volum constant *D*, și prin ștuțul *d* îl introduce în coloana cromatografică.

Comutarea dozatorului din poziția *A* în *B* se face automat, așa cum se va arăta.

Cînd cromatograful lucrează cu probe lichide, injectarea lor se face prin evaporatorul *8*, care este menținut de o rezistență de încălzire la o temperatură ceva mai ridicată decît în termostat. Camera evaporatorului este umplută cu o umplutură metalică (șpan) pentru a mări suprafața de evaporare a probei.

Coloanele cromatografice sînt confecționate din tub de sticlă cu diametrul interior de 4 mm și fixate într-un racord metalic, care îndeplinește și funcțiunea de piesă de racordare între coloane. Numărul coloanelor poate fi oricare, montarea lor în suport făcîndu-se foarte ușor.

Catarometrul *6* este conceput să funcționeze cu celulele de măsură în serie cu cele de referință, aceasta și pentru faptul că debitul gazului, o dată stabilit, rămîne, constant în tot circuitul. Schema electrică a catarometrului este dată în figura 3.

Regulatorul de temperatură este dat în figura 2 și este realizat după o schemă combinată de amplificator electronic tranzistorizat cu un Trigger Schmith și un releu electromagnetic ca element de execuție. Ca element de măsură și comparație s-a utilizat o punte Wheatstone echilibrată, avînd în două brațe alăturate o termorezistență TR_1 montată în termostat și două rezistențe Rp_1 și Rp_2 cu funcțiuni de elemente de programare — fin și brut. Termorezistența TR_1 este și elementul de reacție al regulatorului, care verifică executarea comenzii dată de regulator. *LT* este un logometru indicator de temperatură, care lucrează cu termorezistența TR_2 ca element sensibil și indică nivelul termic din termostatul cromatografului. Precizia reglării temperaturii în zona coloanei și catarometrului este de $\pm$ 0,5°C, ceea ce permite efectuarea unor analize de bună calitate. Tot în scopul ridicării eficacității regulatorului de temperatură, s-a prevăzut posibilitatea utilizării a două rezistențe de încălzire separate de întrerupătorul I_2.

Alimentarea punții catarometrului cu un curent constant în limitele 0—500 mA s-a realizat cu ajutorul schemei din figura 3. Circuitul de curent al catarometrului lucrează la o tensiune de 20V, iar reglarea intensității curentului în punte se poate face din trei rezistențe variabile, și anume: prin reglarea tensiunii de alimentare cu potențiometru R_z și cu rezistențele R_b și R_t pentru reglajul brut și fin al curentului.

Filamentele punții catarometrului sînt confecționate din fir de platină de 0,02 mm, montate în blocul metalic fără spiralizare, cu tensionare prin două arcuri tot din platină, sudate la un fir de argint cu o montură specială de teflon și alamă. Echilibrarea punții catarometrului respectiv reglarea punctului de zero al înregistratorului, se face cu ajutorul rezistențelor R_{0b} și R_{0f} — reglarea brută și fină —, iar măsurarea curentului din punte se face cu miliampermetrul mA. Semnalul dat de catarometru la trecerea probei poate fi atenuat printr-un montaj de rezistență și comutator, stabilindu-se astfel sensibilitatea cromatografului în funcție de valoarea impurităților din probă (înălțimea vîrfurilor). Sensibilitățile aparatului sînt cuprinse în 10 trepte, între 1/1 și 1/1000.

Ca înregistrator se utilizează un aparat de construcție *FEA*—București, de tipul E 536 G cu scala de 2 mV și cu funcțiune rapidă pentru echipajul mobil de măsură.

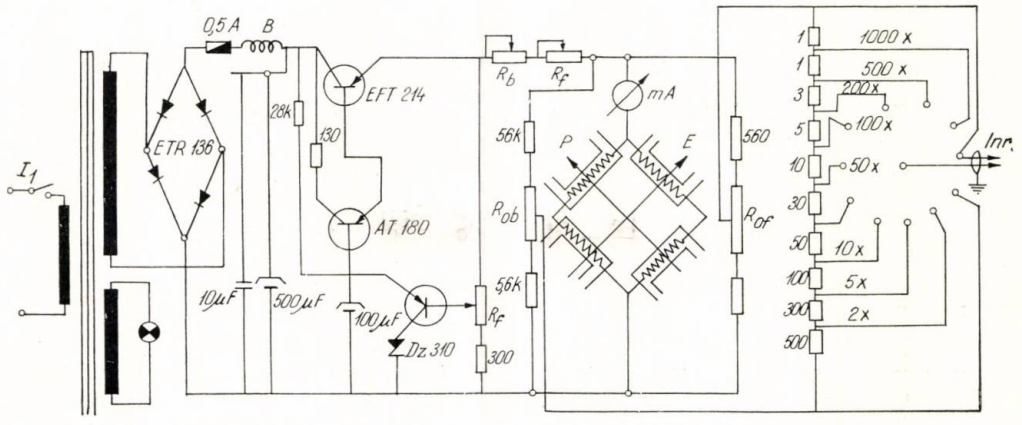


Fig. 3. Schema punţii catarometrului cu atenuator de semnal:

R_b şi R_f — rezistenţe pentru reglarea curentului fin şi brut mA miliampermetru 0—500 mA; E şi P — celule de conductibilitate termică pentru gazul eluent şi de probă; R_{ob} şi R_{of} — rezistenţe pentru reglarea punctului de zero fin şi brut.

Introducerea amestecului gazos în cromatograf se realizează, aşa cum s-a arătat, cu ajutorul dozatorului 7 (fig. 1) şi trebuie precizat faptul că de felul în care se execută operaţiile depind exactitatea şi reproductibilitatea probelor. La cromatografele executate în cadrul Institutului Chimigaz operaţiile de introducere a probelor în circuitul de analize au fost complet automatizate, iar programul după care lucrează dozatorul destul de flexibil. Schema de acţionare şi programare a dozatorului este dată în figura 4 şi ea lucrează în felul următor: dozatorul *1* trebuie să fie acţionat în sens rotativ cu 60°, operaţie reversibilă, care asigură comutarea căilor de conducere a gazului eluent şi de probă. Această mişcare este asigurată de motorul de curent continuu *2*, care are sens dublu de rotaţie, acţionat de la distanţă. Curentul de acţionare a motorului *2* se trece prin limitatoarele de curse L_c, iar executarea mişcării este urmărită de becurile de semnalizare *6*.

Programul de lucru al dozatorului este realizat de ansamblul motor sincron *3* şi de comutatorul *4*, format din opt sectoare de conducere conectate într-un anumit fel. Patru sectoare din comutator legate peste întrerupătoarele I_1 şi I_2 realizează comanda de introducere a probelor în intervale de timp de 10, respectiv, 20 min, iar celelalte patru sectoare asigură revenirea în poziţie iniţială a comutatorului. Conexiunile realizate la programator au la bază timpii cu care se lucrează în cadrul institutului, ele putîndu-se realiza pentru oricare alt program, în funcţie de noile condiţii de lucru.

Schema de acţionare (fig. 4) mai are un circuit de acţionare manuală, adică cu posibilităţi de comandă a introducerii probelor la orice interval de timp. În acest sens se întrerupe circuitul motorului sincron de la I_5 şi se închide întrerupătorul I_3 pentru comanda manuală. Comutatorul I_4 asigură mersul într-un sens sau altul al motorului de acţionare *2*, şi prin acesta comutarea circuitului de gaz pentru o poziţie sau alta.

Schema mai prevede un întrerupător I_6 acţionat automat de axul motorului *3* la fiecare trecere de pe o lamelă pe alta. Întrerupătorul I_6 elimină posibilitatea apariţiei scînteilor de colector la trecerea contactului pe lamela următoare, deci asigură o funcţionare perfectă.

Cu ajutorul programului realizat de 10 şi 20 min s-au făcut o serie de analize de reproductibilitate a probelor şi s-a tras concluzia că cromatograful cu comutatorul automat are o funcţionare perfectă şi obiectivă. Acest rezultat este ilustrat de diagrama realizată de înregistrator, pentru acţionarea manuală şi automată. (fig. 5).

Cromatograful cu injectare automată C—6 este utilizat în lucrările de laborator şi pilot cuplat direct la circuitul de sinteză a produsului, avînd în orice

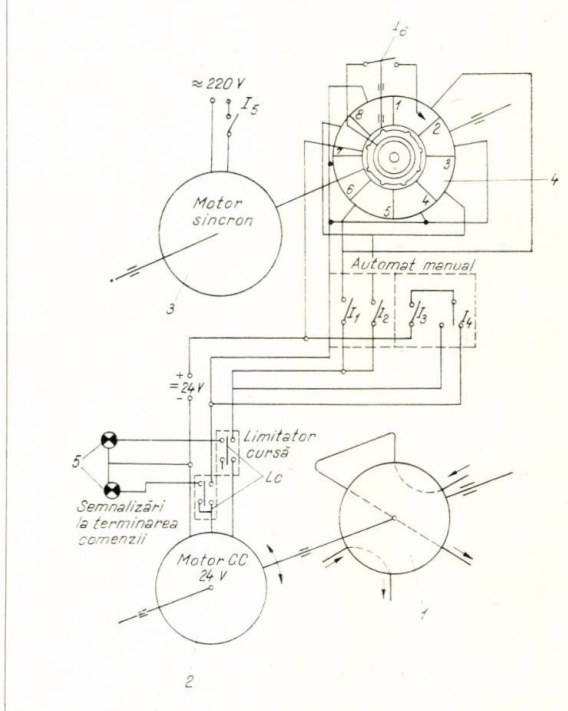
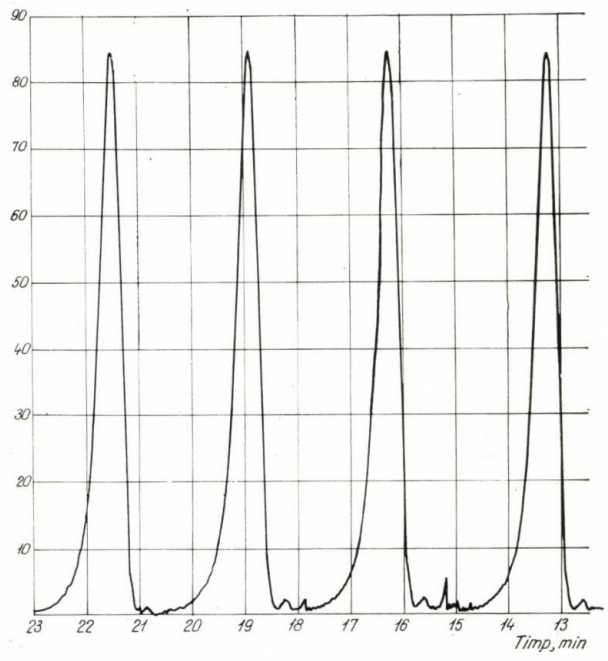


Fig. 4. Schema dozatorului automat:

1 — dozatorul automat; *2* — motorul de acţionare; *3* — motorul sincron de programare; *4* — comutatorul de programare; *5* — lămpi de semnalizare; I_1—I_6 — întrerupătoare.



electrozilor centrali de care sînt fixate filamentele se face într-o montură foarte simplă și demontabilă fără să fie necesare dispozitive speciale. De asemenea, combinarea canalelor principale ale celulelor de referință, din catarometru cu un canal central, prin care să treacă o parte a gazului eluent, este de mare importanță, pentru asigurarea unui regim optim de curgere a gazului.

— Realizarea unui circuit în serie de la regulatorul de presiune a gazului pînă la ieșirea din catarometru este indicată în majoritatea cazurilor, iar la cromatograful C—6 s-a dovedit pozitiv pentru mărirea stabilității punctului de zero. Trebuie subliniat faptul că în acest circuit a fost introdus atît dozatorul pentru proba gazoasă, cît și evaporatorul pentru injectarea probei lichide și că schimbarea mediului de lucru cu probă lichidă sau gazoasă nu necesită nici o schimbare constructivă.

— Utilizarea coloanelor din sticlă are — dacă excludem eventualitatea spargerii întîmplătoare — avantajul că se pot umple peste tot prin urmărirea vizuală a locurilor critice, și apoi prin natura ei, sticla

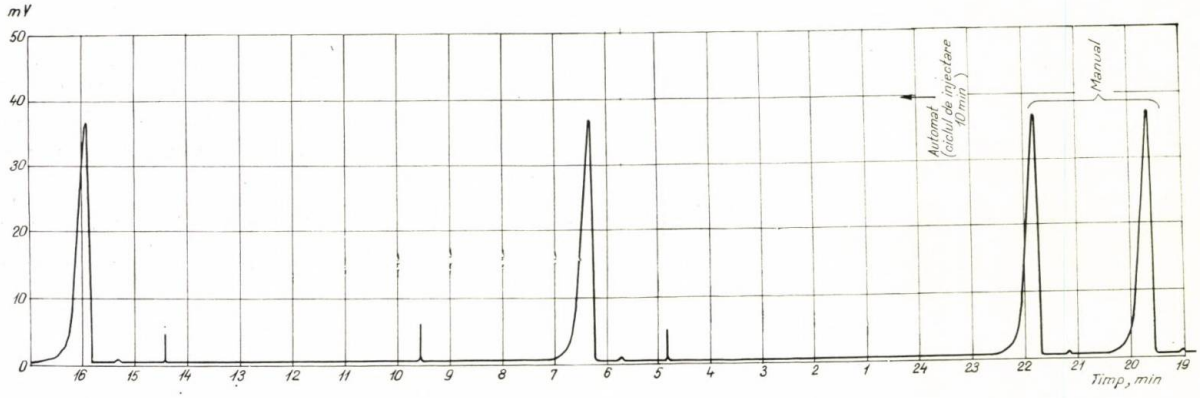


Fig. 5. Cromatogramă în regim manual și automat.

moment controlul reacției, ceea ce ridică în mod substanțial calitatea cercetării.

În viitorul apropiat se va trece la o fază nouă a controlului prin cromatografie, și anume cuplarea unui cromatograf într-o instalație tehnologică cu două sau mai multe circuite de analiză, care urmează a se analiza succesiv, iar la urmă o analiză a produsului după reacție. Aceasta ar da posibilitatea să se facă controlul, în primul rînd, al reactanților la intrarea în instalație, iar apoi evidența gradului de conversie și, desigur, să se obțină o indicație prețioasă asupra conducerii raționale a cercetării.

Concluzii

Față de cromatografele construite anterior, cromatograful de tip C-6 realizează performanțe datorită elementelor constructive ale lui, și anume:

— Filamentele catarometrului sînt confecționate din fir de Pt cu $\varnothing$ = 0,02 mm, fixate de către un arc spiral tot din platină, asigurînd o poziție centrală în canalul respectiv, la orice temperatură. Montajul îndeplinește și funcțiunea de atenuare de șocuri termice provenite din exterior.

— Utilizarea unui dozator automat pentru proba gazoasă, care să lucreze după un program dinainte stabilit, combinat cu sistemul de comandă manuală, aduce cromatograful într-o zonă de maximă eficiență, unde cercetătorul are posibilități multiple și imediate să-și verifice rezultatele cercetării.

Prin acest sistem de dozare automată se poate trece la o cuplare a cromatografului direct în procesul de cercetare, chiar și în instalațiile cu mare pericol de toxicitate, iar rezultatele să fie citite la înregistratorul montat într-o cameră alăturată.

Bibliografie

1. Kaiser, R. Gasphasechromatography, London, Butterworths, 1963.
2. Brenner, U., Callen, J. E. și Weiss, M. Gas Chromatography, Academie Press. New York, London, 1962.
3. Piringer, O. și Tătaru, E. Cromatografie în faza gazoasă, Ed. tehnică, 1969.
4. Singliar, M. Practica cromatografiei de gaze, Ed. tehnică, 1963.
5. * * * Akad. Nauk U.R.S.S. Hromatografia, teoria u primenenie, Moskva, 1960.
6. * * * Akad. Nauk U.R.S.S. Gazovaia hromatografia, Moskva, 1964.
7. Ewing, G. W. Instrumental methods of chemical analysis, New York, 1960.
8. Taramasso, M., Gas Cromatografia, F. Angeli, Ed. Milano, 1967.
9 Lederer, E. Gas Chromatographie en chim. organique, 1958.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară a carbonului 13 — (^{13}C — RMN).

2. Reducerea inflamabilității poliesterilor

3. Procedeul Chemico de recuperare a bioxidului de sulf rezidual.

4. Metodă îmbunătățită de fabricare a adiponitrilului din butadienă.

5. Sistem de control al mercurului din efluenți.

6. Denitrificarea efluenților.

7. Scurte știri

1. *În ultimii ani, o dată cu apariția tehnicilor care i-au mărit sensibilitatea, spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară a carbonului — 13 (RMN) a reușit să devină tot atît de importantă ca și RMN a protonului. Dar costul foarte ridicat al aparatelor de* ^{13}C-RMN *era prohibitor pentru multe laboratoare. Acum, firma Varian, cu noul ei spectrometru* CFT-20, *a reușit să reducă prețul la jumătate.*

Aparatul va furniza datele spectrale cu o viteză mai mare. El este complet automatizat. Un minicalculator supraveghează experimentele de RMN, colectează date și le analizează prin transformări Fourier. Astfel, cel ce deservește aparatul nu trebuie să fie un specialist în lucrul detaliat cu aparatul.

^{13}C-RMN *este o tehnică ce folosește momentul magnetic al nucleului pentru investigarea vecinătății nucleului respectiv aflat într-o anumită structură moleculară. Tehnica este nu numai capabilă să determine conformația unui anumit atom de carbon din moleculă, dar și să determine interacțiunea acelei părți cu alte nuclee sau atomi din moleculă. De exemplu, se poate determina poziția protonului în moleculă, legat de un anumit atom de carbon și unde se deplasează acel proton.* ^{13}C-RMN *a fost totuși o tehnică relativ insensibilă, necesitînd cantități mari de probă, dat fiind că semnalul depindea de momentul magnetic al unui nucleu și deci, de concentrația izotopului care are moment magnetic. Concentrația naturală în* ^{13}C *este de numai 1,1%.*

Recent, două îmbunătățiri — înlăturarea paraziților și transformarea Fourier — au crescut considerabil sensibilitatea metodei. S-au realizat și tehnici de introducere a unor grupe îmbogățite cu ^{13}C *în moleculă pentru creșterea intensității semnalului, toate acestea constituind o metodă de investigație foarte bună din* ^{13}C-RMN. *Pentru evitarea paraziților, este esențială separarea semnalelor de RMN a protonului și carbonului. În transformarea Fourier a RMN, un impuls de radiație excită nucleele, care răspund, la rîndul lor, cu un semnal de intensitate scăzut în timp. Un calculator transformă acest semnal într-un semnal de frecvență normală. Cu alte cuvinte, un sistem în care semnalul este funcție de timp este transformat în alt sistem, în care este funcție de frecvență.*

2. *Reglementările guvernamentale în S.U.A asupra inflamabilelor au amenințat producătorii de poliesteri cu pierderea de piețe, datorită inflamabilității acestora. Totuși, s-au realizat noi tehnici de reducere a inflamabilității poliesterilor.*

Dintre metodele de ignifugare, cea mai eficientă pare a fi introducerea de halogen în lanțul poliesteric. Dintre halogeni, s-a ales bromul, care dă efecte de două ori mai bune decît clorul, datorită masei moleculare mai mari.

De asemenea, este importantă scăderea cantității prezente de comonomer, aceasta schimbînd prea mult proprietățile poliesterului. Cu ajutorul bromului, se poate realiza și acest deziderat.

Încorporînd brom, se poate uza și de avantajul pe care îl prezintă sinergismul brom/stibiu. Studii asupra sinergismului brom/stibiu au arătat că prezența oxidului de stibiu poate reduce la jumătate cantitatea de brom necesară pentru ignifugare. Un monomer care poate să producă bune efecte ignifuge în molecula de poliester este acidul 2,5-dibromtereftalic (Br_2TA). Br_2TA *reacționează cu un prepolimer obținut din dimetiltereftalat și etilenglicol, rezultînd materialul de fibră. Prin această metodă, bromul este încorporat în lanțul polimeric, neputînd fi îndepărtat prin spălare sau absorbit în pielea purtătorului, producînd dermatite. Nu s-au făcut studii speciale în ceea ce privește dermatitele, dar se crede că reținînd bromul în lanțul poliesteric se minimizează orice problemă potențială ce poate să apară.*

Copoliesterii, cu sau fără oxid de stibiu, au fost torși în fibre multifilamentare. Nu s-au întîlnit dificultăți în filare sau țesere, poliesterul nu se descompunea și nu s-au observat efecte corosive asupra aparaturii. S-au pregătit patru tipuri de fire. Toate patru au avut proprietăți elastice acceptabile pentru comercializare. Aceste proprietăți au rămas neschimbate în condițiile unor teste de spălare simulînd 25 spălări casnice.

Testele de inflamabilitate asupra firelor din care s-au obținut țesături au indicat o rezistență la ardere, similară unor țesături cu autostingere. Țesătura poliesterică este suficient de ignifugă ca atare sau în amestec cu fire de bumbac. Totuși, nu s-au făcut teste specifice pentru țesături mixte. Cu sau fără stibiu, încorporarea de Br_2TA *în fibre este promițătoare pentru ignifugarea rășinilor poliesterice.*

3. *În momentul de față, există un număr mare de tehnologii care permit recuperarea* SO_2*-ului din gazele de la centralele electrice sau din industria acidului sulfuric. Singura problemă care rămîne deschisă este costul acestei operații, determinată de agentul de spălare și de valoarea produsului rezultat.*

Studiul pieței arată că, în diferite părți ale lumii, produsul secundar (rezultat la recuperare) cel mai solicitat este sulful, cercetările recente dezvoltîndu-se în acest sens.

De curînd a fost publicat un brevet (British Patent 1 308 700) care descrie un procedeu îmbunătățit de recuperare a gazelor cu SO_2, *prin spălare cu o soluție de sulfit de sodiu, cu convertirea acestuia în hidrogen sulfurat și apoi în sulf, după metoda Claus, obișnuită.*

Procedeul pus la punct de Societatea Chemico din SUA regenerează agentul de spălare prin tratare cu gaze de ardere, astfel încît întreaga cantitate de sulfat de sodiu, format în mod accidental, să poată fi redusă.

Pe scurt, procedeul constă în următoarele: curentul de gaze reziduale este introdus într-un scruber, unde vine în contact cu soluția apoasă de sulfit de sodiu încălzită la 50—90° C. Bioxidul de sulf este reținut, cu formare de bisulfit de sodiu, precum și substanțele solide existente în gazele reziduale. Gazele spălate sînt eliminate în atmosferă, în timp ce soluția este trecută la filtru sau centrifugă. După îndepărtarea solidelor, soluția filtrată intră în reactor, unde vine în contact cu o soluție de carbonat de sodiu. Acesta reacționează cu bisulfitul, obținîndu-se astfel o soluție de sulfit de sodiu și bioxid de carbon. De aici, soluția trece în cuptorul de reducere unde, la 500—900°C, vine în contact cu monoxidul de carbon sau metanul încălzit, care reduc sulfatul și bisulfatul de sodiu la sulfură.

Substanțele solide obținute în cuptorul de reducere sînt mai întîi răcite și apoi dizolvate în apă. Soluția rezultată este introdusă la 40—90°C în vasul de carbonatare, pe la partea superioară, în contracurent cu bioxidul de carbon, unde are loc formarea carbonatului de sodiu și a hidrogenului sulfurat, care, apoi, este convertit în sulf elementar, după procedeul Claus.

Soluția de carbonat de sodiu se recirculă o parte în reactor, iar restul la scruber, pentru a asigura o compoziție constantă a soluției de spălare care trebuie să conțină, în principal, sulfit de sodiu. În acest mod, bisulfitul de sodiu din soluția epuizată, ce părăsește scruberul și care, parțial, se recirculă, este trecut în sulfit de sodiu și bioxid de carbon.

Procedeul este mai curînd asemănător cu metoda stabilită pentru tratarea soluțiilor reziduale din industria celulozei, unde soluția este arsă pentru distrugerea substanțelor organice și recuperarea materialelor solide. Acestea conțin sulfit de sodiu și carbonat de sodiu, care, prin dizolvare și carbonatare, pun în libertate hidrogen sulfurat ce se degajă.

4. *Societatea Du Pont a pus în funcțiune la Orange — Franța prima unitate care produce industrial adiponitril, bazată pe hidrocianurarea directă a butadienei.*

Procedeul pus la punct în laboratoarele de la Wilmington nu înlocuiește însă pe cel folosit în fabricile din La Place — Louisiana și Victoria — Texas.

Aceste fabrici lucrează după procedeul cu cianurare indirectă, procedeu care implică conversia acidului cianhidric în cianură de sodiu, înaintea reacției cu un derivat al butadienei. Fazele mai importante ale acestui procedeu sînt: clorurarea butadienei cu formarea a doi diclorizomeri și anume 1,4-diclorbutene-2 și 3,4-diclor-

butene-1, primul fiind materia primă necesară pentru prelucrarea ulterioară. Izomerul 3,4 este izomerizat și convertit la dicianobutena dorită cu cianură de sodiu, pentru a suplimenta materia primă sau poate fi folosit la sinteza cloroprenului. Pentru un randament maxim de conversie la adiponitril, întreaga cantitate de dicianobutenă formată reacționează cu cianura de sodiu, produsă la fabrică din acid cianhidric, pentru a da izomerul 1,4-dicianobutene-2, care, apoi, prin hidrogenare, trece în adiponitril.

Procedeul Du Pont îmbunătățit elimină clorurarea, materia primă de bază, dicianobutena, este produsă într-un reactor în două trepte, din acid cianhidric și butadienă. Cu toate că această nouă cale este mult simplificată, ea nu este suficient de flexibilă, în sensul că nu rezultă și 3,4-diclorbutenă-1, materie primă pentru fabricarea cloroprenului, pe care Du Pont, în momentul de față, în fabrică din acetilenă.

Procedeul îmbunătățit se va aplica și se va dezvolta cu precădere acolo unde există butadienă disponibilă, ca, de exemplu, în Europa de vest. În S.U.A., din lipsa butadienei, fabricile de nylon 66 se vor dezvolta, cel puțin într-un viitor apropiat, după procedeul bazat pe ciclohexan-acid adipic.

De asemenea, societatea niponă Toyo Soda a studiat un procedeu de obținere a adiponitrilului din butadienă, dar nu se cunoaște, dacă s-a ajuns la stadiul industrial. Această firmă produce cloropren după procedeul B.P. Chemicals, care utilizează ca materie primă 3,4-diclorbutenă-1, și ar avea un avantaj în plus dacă s-ar pune la punct o metodă care să producă un intermediar utilizabil într-o altă fabricație.

5. *Divizia de industrie chimică a F.M.C. Corporation a pus la punct un procedeu nou de recuperare a mercurului din apele reziduale de la fabricarea clorului, bazat pe precipitarea acestuia. Precipitatul este apoi amestecat, înainte de a fi prelucrat în extractor, cu alte resturi de mercur solide sau sub formă de pulpă, din instalație. Solubilizarea se realizează într-o soluție saturată de clorură de sodiu, după care aceasta este returnată în proces la celulele de electroliză. Mercurul ionic din soluție este redus, la catodul celulei, la mercur metalic, adăugîndu-se la zestrea de mercur a instalației.*

Se pare că nu este nevoie de nici un catalizator, toți reactivii necesari găsindu-se în mod curent în fabricile de clor. Noul procedeu a fost experimentat și pus la punct în fabrica de la Squamish-Canada, ce are o capacitate de 53 000 t clor/an. Această instalație lucrează cu concentrații în mercur de: 3 p.p.b. în efluenții lichizi, 28 p.p.m. în efluenții solizi, ceea ce însumează 1,8 gr mercur per tona de clor produs, comparabil cu standardul suedez de 2,0 gr/t realizat în instalația industrială de la Sienungsund — Suedia, dată în funcțiune în anul 1968.

6. *Societatea Du Pont din Canada investește 2 mil. dolari, în cadrul complexului de la Maitland — Ontario, într-un nou sistem de tratare biologică a efluenților lichizi cu conținut ridicat de NO_3^-, de la fabricile de produse intermediare pentru nylon.*

Aceeași companie studiază, totodată, în colaborare cu Ministerul Mediului Înconjurător, o modificare la sistemul de epurare a deșeurilor municipale.

Nu au fost publicate multe detalii în legătură cu modificările efectuate în timpul cercetării în pilot, cercetare care a durat un an.

În principal, procedeul Du Pont cuprinde un tratament bacterial al efluenților lichizi în două bazine mari, legate în serie. În primul bazin, pentru care un ciclu durează 36 ore, are loc eliminarea celei mai mari părți din compușii azotului. Acesta funcționează în condiții anaerobe și cu agitare, pentru a menține corpurile solide în suspensie. Eficiența atinsă este de 60—70%, în funcție de temperatura de sezon.

Bazinul al doilea necesită un timp de retenție de 5 zile, pentru a îndepărta carbonul organic în condiții aerobe. În acest scop, este prevăzut cu șase aeratoare mari, prin care se face transferul de oxigen din aer. Efluenții de la acest al doilea bazin trec printr-un sistem de clarificare și filtrare. Deșeurile din sistem pot fi recirculate. Se afirmă că prețul de cost este deosebit de mic. Energia necesară, substanțele chimice folosite la neutralizare, întreținerea și cheltuielile accidentale nu depășesc 175 000 dolari/an pentru o instalație care tratează zilnic circa 800 m^3 efluenți lichizi.

★

A fost pusă la punct, de către Bell Telephone Laboratories, prima fibră dintr-un singur material, eficientă pentru transportarea luminii. În mod curent, fibrele de sticlă optică se compun din două materiale și anume, unul pentru interior și celălalt pentru înveliș. Noua fibră prezintă pierderi mici de lumină și anume, 5 decibeli per kilometru. În același timp, Bell Labs. a dezvoltat un laser foarte mic, cu durată de funcționare lungă, care ar putea să ajute la punerea la punct a unor noi tehnologii de comunicație.

★

A început producerea gazului PH_3 într-o instalație-pilot, construită la Welland — Canada, de către filiala canadiană a societății American Cyanamid.

Produsul va fi utilizat la fabricarea: derivaților pentru ignifugare, stabilizatorilor împotriva luminii, agenților pentru extracția metalelor și inhibitorilor de coroziune.

★

Efectele poluării chimice asupra planktonului oceanelor vor fi studiate timp de șase ani în cadrul unui proiect internațional, denumit Controlled Ecosystem Pollution Experiment (CEPEX). Acesta va costa 6 mil. dolari și va reuni savanți din S.U.A. Canada și Marea Britanie.

★

A fost testată cu succes o nouă metodă pentru detectarea și analiza radicalilor liberi. Aceasta implică producerea radicalilor într-o cameră cu laser și apoi analizarea acestora într-un mod prin care să fie absorbită lumina laserului. Inventatorii afirmă că, prin această tehnică a laserului colorat, pot fi detectați mult mai ușor și mai ieftin radicalii cu viață scurtă, decît după metodele convenționale.

★

Construcția unei fabrici pentru desalinarea apei de mare situată la Fountain Valley Test Facility — California a fost încredințată Societății Burns and Roe Construction Corp.

Aceasta va costa 776 000 dolari și va avea o capacitate de 11 500 m^3/zi. Apa produsă va fi amestecată cu apele industriale reziduale și apoi reinjectată în sol.

★

La Midwest Research Institute din Kansas City au fost izolate bacterii capabile să degradeze metilmercurul din sedimentele acvatice. S-a determinat astfel că demetilatorii sînt responsabili parțial de imposibilitatea de a găsi metilmercurul în sedimente, cu toate că prezența acestuia este în general acceptată. Nu este cunoscut cît de virulente sînt aceste bacterii, dar au fost identificate circa 200 culturi din Marile Lacuri.

★

A fost obținută o „a treia generație" de piretroide, S-bioaletrină, cu o activitate insecticidă mai înaltă ca a primelor piretroide, dar care nu sînt mai toxice față de animale cu sînge cald. În molecula de S-bioaletrină, atît jumătatea de alcool, cît și cea de acid au configurația α-trans. Aletrinele ce vor apărea pe piață vor fi un amestec de izomeri.

★

Hemoglobina umană prezintă rezonanță RMN la C^{13}, ce poate fi atribuită derivaților carbamino, formate la grupele α-amino terminale, cînd, hemolizate de eritrocite, sînt echilibrate cu bioxid de carbon marcat cu C^{13}. Spectroscopia C^{13} RMN poate fi astfel un instrument de investigație mai eficace decît alte metode în studiul încărcării și descărcării hemoglobinei cu oxigen și bioxid de carbon. Formarea de grupe carbamino este maximă în deoxihemoglobină și la pH alcalin, dar este mult inhibată de 2,3-difosfoglicerat sau de transformarea în oxihemoglobină.

● ● ● ●

Am reținut pentru dumneavoastră

Criza mondială de resurse energetice generează noi cercetări atît pe linia valorificării combustibililor inferiori, cît și pe linia înlocuirii într-o serie de domenii importante a actualilor combustibili cu alții mai puțin deficitari.

Pe linia valorificării combustibililor inferiori, sînt de menționat următoarele procedee noi, date recent publicității:

— Un procedeu de hidrogazeificare a carburilor, pus la punct de Institutul de Tehnologia Gazelor (IGT) din Chicago. Noutatea acestui procedeu constă în faptul că nu se folosește hidrogen în timpul gazeificării. În patul fluidizat, cărbunele este menținut în suspensie într-un curent de aer și aburi la temperatura de 1000°C și la presiunea de 21 at. Gazele rezultate sînt supuse, apoi, unui proces de desulfurare. Gazele sînt destinate unei termocentrale de 40 mW.

— La Universitatea din Columbia, s-a studiat un procedeu de gazeificarea cărbunilor la temperaturi înalte în arc electric. În acest procedeu, se folosește un catod fluid de convecție, cu ajutorul căruia un flux electric neuniform imprimă un gradient de presiune în arc în apropiere de catod. În reactor, se introduc cărbunele și un curent de aburi. În funcție de condițiile de răcire, se formează metan și bioxid de carbon, metan și oxid de carbon sau oxid de carbon și hidrogen. Temperatura arcului este de circa 10 000°C. Pentru obținerea a 32 m^3 de metan sînt necesari 5 kw oră.

Procedeul apare economic și din punctul de vedere al investițiilor, reactorul avînd dimensiuni reduse și fiind construit din materiale uzuale. Procedeul a fost experimentat pe un cuptor discontinuu de 30 kW și se prevede experimentarea lui pe un procedeu continuu, într-un cuptor de 200 kW.

Pe linia economiei de combustibili valoroși și a înlocuirii lor cu alții mai ieftini și mai ușor accesibili, sînt de semnalat următoarele cercetări:

— Folosirea metanolului în locul benzinei la automobile, datorită faptului că metanolul are proprietăți antidetonante superioare izooctanului, iar emisiunile provenite din gazele de ardere sînt mai puțin nocive decît cele provenite din combustia benzinei. Metanolul destinat circulației automobilelor urmează a fi fabricat din gazul de sinteză, rezultat prin gazeificarea lignitului sau ai altor combustibili inferiori, prin procedeul de joasă presiune. Folosirea metanolului astfel produs este mai economică decît a etanolului de fermentație.

— Folosirea amoniacului în locul benzinei la autoturisme este experimentată de Institutul indian de tehnologie. Tehnologii indieni apreciază că actualele motoare de automobil nu vor suferi modificări majore pentru trecerea pe amoniac, al cărui indice octanic este superior. În scopul obținerii amoniacului în condiții avantajoase, tehnologii indieni preconizează sinteza amoniacului cu azot atmosferic, folosind, în acest scop, energie nucleară ieftină.

Cu toate eforturile ce se fac pe linia folosirii unor resurse energetice mai ieftine, recentele studii de prognoză, cu privire la nivelul prețurilor produselor petrochimice pînă la sfîrșitul acestui deceniu, duc la concluzia că acestea vor suferi creșteri destul de importante, ca urmare a creșterii consumului de energie și, în mod indirect, al țițeiului. La congresul anual al Asociației naționale a petroliștilor din S.U.A., care a avut loc în luna aprilie la San Antonio-Texas, s-au prezentat o serie de comunicări axate pe această temă, din care se desprind următoarele aspecte:

În S.U.A., în anul 1980, întregul spor de producție de etilenă se va realiza în mod exclusiv pe fracții grele, care sînt mai scumpe decît actualele baze de materii prime, etanul și propanul. Ca urmare a acestei situații, se apreciază că prețul de cost al etilenei, în care este inclusă și amortizarea instalațiilor, va ajunge, în anul 1980, la 15,4 cenți/kg, față de prețul curent actual, de 7,7—8 cenți/kg. În ceea ce privește propilena, aceasta se va menține la prețul ei actual, datorită faptului că importanța ei se va reduce. Propilena nu va mai fi folosită ca agent de alchilare pentru obținerea de benzine împreună cu izobutanul, datorită faptului că se va renunța la utilizarea de plumb tetraetil care să îmbunătățească calitatea acesteia. În ceea ce privește butadiena, prețul va crește la 20—24 cenți/kg, față de 17,6 cenți/kg cît este prețul actual. Benzenul, care în prezent se obține în S.U.A. prin reformarea fracțiunilor primare grele, va fi produs, în măsură tot mai mare, din fracțiunile grele provenite de la cracare. Cererile de hidrocarburi aromatice pentru benzine se vor dubla în S.U.A între anii 1970 și 1980 situație în care prețul de cost actual va spori.

P-xilenul va fi asigurat din fracțiunile de la reformare, așa încît nu se întrevede o creștere a prețului acestuia, decît în măsura în care crește prețul tonei de țiței, creștere care este cel mai greu de prevăzut. De aceea, s-au determinat următoarele chei de influență care reprezintă creșterile în preț de cost ale principalelor produse petrochimice, în ipoteza că prețul țițeiului crește cu 50 cenți/barilă.

etilena	— 0,66 cenți/kg
propilena	— 0,2 cenți/l
butadiena	— 1,7 cenți/kg
benzenul	— 0,44 cenți/l
p-xilenul	— 1,54 cenți/kg

Oricum, procesele petrochimice ce se vor industrializa în a doua jumătate a acestui deceniu vor asigura consumuri de combustibili mai reduse, cercetările actuale din industria petrochimică fiind, în principal, axate tocmai pe reducerea acestora.

Producția și consumul mondial de îngrășăminte chimice sînt în continuă creștere, ca urmare a dezvoltării agriculturii, dezvoltare impusă de necesitatea asigurării unor cantități din ce în ce mai mari de alimente. În tabela 1, se indică dinamica producției de îngrășăminte pe anul 1971/1972 pe plan mondial și pe continente, în comparație cu anul 1970/1971 în mii t elemente nutritive.

Din examinarea acestei tabele rezultă că țările socialiste din răsăritul Europei au depășit, ca volum de producție, pentru fiecare din cele trei grupe de îngrășăminte, atît țările capitaliste din vestul Europei, cît și continentul Nord American și Asia, ocupînd astfel primul loc în lume.

O analiză mai detaliată a datelor statistice publicate duce la constatarea că, în cadrul țărilor socialiste, Uniunea Sovietică a realizat cele mai mari sporuri de producție. Astfel, producția de îngrășăminte cu azot a crescut de la 4 881 000 t N în 1970/71 la 5 450 000 t N în 1971/872, cea de îngrășăminte fosfatice de la 3 508 000 t P_2O_5 în 1970/71 la 3 900 000 t P_2O_5 în 1971/72, iar cea de îngrășăminte cu potasiu de la 4 087 000 t K_2O în 1970/71 la 4 807 t în 1971/72. Uniunea Sovietică ocupă primul loc în lume în ceea ce privește producția de îngrășăminte potasice, locul al doilea fiind ocupat de Canada, cu un volum de producție de 3 905 000 t K_2O în 1971/72, iar locul al treilea de R. D. Germană, cu un volum de producție de 2 426 000 t K_2O în 1971/72.

În ceea ce privește producția de îngrășăminte fosfatice, primul loc în lume îl ocupă S.U.A., cu 5 050 000 t P_2O_5 în 1971/72, urmată de Uniunea Sovietică, cu 3 900 000 t P_2O_5 și de R. F. Germania, cu 1 624 000 t P_2O_5 în anul 1971/1972.

În producția de îngrășăminte azotoase, primul loc îl ocupă S.U.A., cu 7 600 000 t N în 1971/72, urmată de Uniunea Sovietică, cu 5 450 000 t N de Japonia, cu 2 121 000 t N.

Consumul mondial de îngrășăminte exprimat în mii t elemente nutritive a evoluat, după cum reiese din tabela 2. Pe zone geografice, țările socialiste din răsăritul Europei ocupă primul loc în ceea ce privește consumul de îngrășăminte cu azot și cu potasiu și locul al doilea în ceea ce privește consumul de îngrășăminte cu fosfor.

Examinate pe țări, principalele trei mari consumatoare de îngrășăminte sînt următoarele:

Tabela 1

	N_2		P_2O_5		K_2O	
	1970/71	1971/72	1970/71	1971/72	1970/71	1971/72
Europa de vest	8 207	8 554	5 898	6 078	4 791	4 854
Europa de răsărit	8 583	9 393	5 636	6 164	6 506	7 233
America de Nord	8 057	8 290	5 504	5 600	5 591	6 246
America Centrală	546	520	185	233	—	—
America de Sud	271	333	234	303	21	23
Africa	405	499	769	832	166	274
Asia	5 351	6 237	2 090	2 421	673	643
Oceania	155	170	1 016	1 103	—	—
Lumea întreagă	31 575	33 956	21 332	22 734	17 748	19 273

Tabela 2

	N_2		P_2O_5		K_2O	
	1970/71	1971/72	1970/71	1971/72	1970/71	1971/72
Europa de vest	6 860	7 343	5 757	6 085	4 749	5 147
Europa de răsărit	7 828	8 608	5 434	5 748	5 250	5 808
America de Nord	7 631	7 690	4 681	4 664	4 023	4 109
America Centrală	799	858	293	314	257	233
America de Sud	557	621	711	829	441	498
Africa	838	1 011	609	667	245	296
Asia	6 814	7 514	2 600	2 940	1 294	1 376
Oceania	166	153	1 068	1 125	199	196
Lumea întreagă	31 493	33 798	21 153	22 375	16 458	17 063

Tabela 3

	1970		1971	
	Producţie	Consum	Producţie	Consum
Europa de vest	24 423	24 900	24 450	25 500
Europa de răsărit	19 056	19 700	20 154	19 800
Africa	2 752	2 600	2 911	2 800
Asia	12 277	12 500	12 754	12 800
Oceania	2 712	2 300	2 180	2 200
America de Nord	28 160	28 900	28 192	29 000
America Centrală	1 540	1 600	1 621	1 600
America de Sud	1 357	1 400	1 591	1 600
Lumea întreagă	91 930	92 900	93 853	95 300

Tabela 4

	1970		1971	
	Producţie	Consum	Producţie	Consum
Europa de vest	100	17 857	91	18 783
Europa de răsărit	17 950	19 144	19 866	21 096
Africa	19 444	2 776	20 935	3 094
America de Nord	35 143	24 946	35 277	26 432
America Centrală	188	848	119	973
America de Sud	219	829	216	1 046
Asia	5 432	8 100	5 697	9 058
Oceania	2 634	3 400	2 497	3 260
Lumea întreagă	81 110	77 898	84 694	83 742

— la îngrăşăminte azotoase, primul loc îl ocupă S.U.A., cu 7 372 000 t N în anii 1971/72, locul al doilea îl ocupă Uniunea Sovietică, cu 5 182 000 t N, iar locul al treilea îl ocupă R. P. Chineză, cu 3 125 000 t N;

— la îngrăşăminte fosfatice, primul loc îl ocupă S.U.A., cu 4 360 000 t P_2O_5 în anii 1971/72, locul al doilea îl ocupă Uniunea Sovietică, cu 3 376 000 t P_2O_5, iar locul al treilea îl ocupă Franţa, cu 1 961 000 t P_2O_5;

— la îngrăşăminte potasice, locul întîi îl ocupă S.U.A., cu 3 916 000 t K_2O, locul al doilea îl ocupă Uniunea Sovietică, cu 2 804 000 t K_2O, iar locul al treilea Franţa cu 1 566 000 t K_2O în anul 1971/72.

În ceea ce priveşte producţia de îngrăşăminte fosfatice, aceasta este, pe plan mondial, strîns legată de producţia de roci fosfatice şi de cea de acid sulfuric.

Producţia şi consumul mondial de acid sulfuric exprimat în mii t acid sulfuric 100% a evoluat, conform tabelei 3. Din datele prezentate, se poate aprecia că la nivelul anului 1975 consumul mondial de acid sulfuric va depăşi 100 mil. t exprimat în acid sulfuric 100%.

Tabela 5

	America de nord	Europa de vest	Europa de răsărit	Oceania şi Japonia	Ţări în curs de dezvoltare	Total
Capacităţi						
N	14,7	15,2	14,1	4,6	11,2	61,0
P_2O_5	9,1	7,0	10,4	3,7	4,9	35,6
K_2O	10,4	5,3	11,8	0	1,3	28,9
Producţie						
N	10,6	10,9	12,3	3,3	7,1	45,4
P_2O_5	6,7	6,2	9,2	3,4	3,4	29,5
K_2O	9,6	4,9	11,3	0	1,0	26,8
Consum						
N	9,9	7,5	11,4	1,3	9,4	44,0
P_2O_5	5,8	5,6	5,1	2,6	4,8	25,5
K_2O	4,9	4,7	6,1	1,0	2,7	19,9
Raport producţie/consum						
N	1,1	1,5	1,1	2,6	0,7	1,0
P_2O_5	1,2	1,1	1,8	1,3	0,7	1,2
K_2O	1,9	1,0	1,9	0	0,7	1,4

Este interesant de menţionat faptul că, în general, din consumul total de acid sulfuric, cel destinat industriei de îngrăşăminte nu depăşeşte 50%. Astfel, la un consum total de 25,5 mil. t acid sulfuric în ţările . vest-europene numai 11,4 mil. t au fost destinate industriei de îngrăşăminte, iar în America de Nord, dintr-un consum total de 29 mil. t, numai 12,5 mil. t acid sulfuric au fost consumate de industria de îngrăşăminte.

În ceea ce priveşte producţia de acid sulfuric, primul loc în lume îl deţine S.U.A., cu o producţie de 25,53 mil. t în anul 1971, locul al doilea îl deţine Uniunea Sovietică, cu o producţie de 12,77 mil. t. în acelaşi an, iar locul al treilea îl deţine Japonia, cu o producţie de 6,66 mil. t Producţia şi consumul mondial de roci fosfatice, exprimat în mii t, a evoluat, conform tabelei 4:

Primele trei ţări mari producătoare de roci fosfatice sînt S.U.A., cu 24,072 mil. t, Uniunea Sovietică, cu 19,866 mil. t şi Marocul, cu 12 mil. t, iar primele trei ţări mari consumatoare sînt S.U.A., cu 24 mil. t, Uniunea Sovietică, cu 13,6 mil. t şi Franţa, cu 3,8 mil. t, în anul 1971.

În tabela 5, se indică în milioane tone elemente nutritive, prognoza privind capacităţile de producţie, producţia, consumul şi raportul producţie/consum la nivelul anului 1975. Din examinarea acestor cifre, rezultă că ţările socialiste din răsăritul Europei vor deţine în anul 1975 circa 25% din capacitatea mondială a instalaţiilor de îngrăşăminte azotoase şi circa 29% din capacitatea mondială a instalaţiilor de îngrăşăminte fosfatice. În ceea ce priveşte volumul producţiei, ţările socialiste din răsăritul Europei constituie zona geografică care va ocupa primul loc între celelalte zone geografice, pentru toate cele trei tipuri de îngrăşăminte.

Din punctul de vedere al disponibilităţilor de export ce rezultă din raportul dintre producţie şi consum, se desprinde faptul că, în timp ce ţările în curs de dezvoltare vor constitui pieţe de desfacere, Japonia şi Oceania vor dispune de importante rezerve de capacităţi pentru îngrăşăminte azotoase (circa 2 mil. t), iar ţările din Europa răsăriteană, de importante rezerve de capacitate la îngrăşămintele potasice (circa 5,2 mil. t, şi la cele fosfatice (circa 4,1 mil. t). În ceea ce priveşte producţia de amoniac, sînt de reţinut următoarele aspecte mai interesante:

— În anul 1968, în ţările capitaliste din Europa, 51,3% din amoniacul produs provenea din gaze naturale, 24,3%, din produse petroliere, iar restul pe bază de cărbuni sau ca hidrogen electrolitic. În ţările socialiste din Europa, în acelaşi an, 62% din amoniac a provenit din gaze naturale, iar în S.U.A., 90% din producţie. În anul 1975, conform unor prognoze de specialitate, se prevede ca din producţia mondială de amoniac, 75% să provină din gaze naturale, 10%, din gaze de rafinării, 10% din fracţiuni lichide şi 5%, din combustibili solizi.

— Capacitatea de producţie a liniilor tehnologice a crescut continuu. Astfel, în timp ce în anii 1966/67 au existat pe plan mondial numai nouă instalaţii cu o capacitate de producţie de 1000 t/zi fiecare, asigurînd circa 8,5% din capacitatea mondială a producţiei de amoniac, în anul 1973, numărul instalaţiilor de 1000 sau peste 1000 t/zi amoniac este de peste 60, acoperind circa 30% din capacitatea mondială de producţie. Eficienţa economică a instalaţiilor de amoniac de mare capacitate a fost demonstrată în numeroase ţări. Astfel, în Polonia, preţul de cost pe tona de amoniac a scăzut de la 2472 zloţi, în anul 1967 la Kedzierzin, pe bază de cocs, la 1770 zloţi pe metan într-o instalaţie de 150 t/zi. Prin trecerea la instalaţii mai mari, la Pulawy I (5 linii a 300 t/zi fiecare), preţul de cost a scăzut la 1350 zloţi/t iar la Pulawy II (3 linii a 500 t/zi) la 1083 zloţi pe tonă. La Combinatul de la Wloclawek (2 linii a 750 t) pe gaze naturale, preţul de cost a atins 985 zloţi/t.

În prezent, cea mai mare linie de amoniac din lume este la Chiba în Japonia (1420 t/zi) cu o coloană de sinteză orizontală. Este posibil ca, într-un timp foarte scurt, liniile de 3000 t/zi proiectate de firmele Kellog, Haldor Topsoe şi ICI să devină o realitate.

În ceea ce priveşte ureea, cea mai concentrată formă de îngrăşămînt cu azot, instalaţie cu cea mai mare capacitate din lume se află instalată tot în Japonia la Osaka. Această instalaţie, avînd o linie de 1500 t/zi uree a fost construită de firma Mitsui Toatsu şi, în prezent, există proiecte pentru linii de uree de 2000 t/zi sau chiar mai mari.

În ultimul deceniu, în industria îngrăşămintelor cu azot se constată pe plan mondial, o profundă restructurare a sortimentelor. Astfel, în timp ce în anul 1965, azotatul de amoniu reprezenta o treime din producţia mondială de îngrăşăminte azotoase, la nivelul anului 1975 se prevede reducerea lui la sub 24% din producţia mondială a acelui an. Sulfatul de amoniu va suferi o reducere şi mai simţitoare în acest interval, ponderea lui scăzînd de la 20% în anul 1965, la circa 9% în anul 1975. În compensare, va creşte simţitor ponderea ureei de la 12% în anul 1965, la 25% în anul 1975. În general, se manifestă tendinţa folosirii de îngrăşăminte cu un conţinut ridicat în substanţe nutritive şi înlocuirea cu acestea a îngrăşămintelor cu un conţinut mai redus de substanţe nutritive. În Uniunea Sovietică, de exemplu, ponderea azotatului de amoniu a scăzut de la 74%, în anul 1960, la 46,6% în anul 1970 şi cea a sulfatului de amoniu de la 17,8% la 7,0%, în aceeaşi perioadă. În schimb, ponderea ureei a crescut de la 3,7% în anul 1960, la 28,0% în anul 1970, cea a îngrăşămintelor lichide de la 2,8% în anul 1960 la 7,9% în anul 1970 şi cea a îngrăşămintelor complexe de la 1,7% la 10,5% în aceeaşi perioadă.

În R. D. Germană, prin punerea în funcţiune a noilor capacităţi de uree, în curs de construcţie, ponderea acesteia în producţia de îngrăşăminte cu azot va atinge 30% faţă de 5,5% în anul 1970. În Polonia, în anul 1971, ponderea ureei era de 20%.

În unele ţări, o pondere importantă în producţia îngrăşămintelor cu azot o au îngrăşămintele lichide. În S.U.A., de exemplu, circa jumătate din producţia de îngrăşăminte cu azot o reprezintă îngrăşămintele lichide, 71% din acestea

fiind amoniacul anhidru. În Danemarca, structura sortimentelor a fost şi mai ridicată. Ponderea calcamonsalpetrului a scăzut de la 84% în anul 1960 la 9% în anul 1970. In prezent, 40% din producţia de îngrăşăminte cu azot a Danemarcei se prezintă sub formă lichidă, iar alte 40%, sub formă de îngrăşăminte complexe. Tendinţe de extinderea folosirii de îngrăşăminte azotoase lichide se prezintă şi în Cehoslovacia, R. D. Germană şi Uniunea Sovietică.

În sfîrşit, o ultimă tendinţă în domeniul sortimentelor de îngrăşăminte o constituie cea a folosirii de îngrăşăminte complexe.

În Ungaria, la Pet, se construieşte o instalaţie de NPK, cu o capacitate de producţie de 2700 t/zi, respectiv 900 000 t/an, prin procedeul Norsk Hydro, care constă din atacul nitric al fosforitelor. Livrarea utilajelor şi a proiectelor este asigurată de firma Wellman-Power-Gas, instalaţia urmînd a fi pusă în funcţiune în anul 1974. În Uniunea Sovietică, ponderea îngrăşămintelor complexe va creşte de la 10,5% în anul 1970 la 20% în anul 1975 şi, respectiv aproximativ 60% în anul 1980. În tabela 6 se indică în anul 1970 ponderea în procente din totalul producţiei de îngrăşăminte ce se consumă sub formă de îngrăşăminte complexe, în anul 1970.

Tabela 6

	N	P_2O_5	K_2O
Cehoslovacia	15,9	21,0	100
Danemarca	40,0	89,6	91,0
Italia	23,0	52,0	34,0
Franţa	38,0	58,0	74,0

Cantităţi importante de fosfaţi de amoniu se produc în S.U.A., Japonia, Anglia, Maroc, Tunisia şi, în viitorul apropiat, şi în India. În ultimii ani, s-a ajuns la producerea unor îngrăşăminte complexe cu un conţinut în elemente nutritive de 92 pînă la 98%. În această situaţie se află polifosfatul de amoniu cu 71 pînă la 77% elemente nutritive, metafosfatul de amoniu cu 90% elemente nutritive şi metafosfatul de potasiu cu 99% elemente nutritive. În S.U.A., Japonia şi Uniunea Sovietică a început, în ultimii ani, fabricaţia de fosfat de amoniu —uree cu un conţinut de elemente nutritive de 58—59% şi cu un raport N: P_2O_5 de 1 : 1. În Anglia se înglobează azotatul de amoniu în fosfatul de amoniu.

Pe ansamblul producţiei, în Uniunea Sovietică, de la o concentraţie medie de 29,3% elemente nutritive în anul 1970, se va ajunge la 35—37% în anul 1975 şi la 40% în anul 1980. În prezent, concentraţia medie a îngrăşămintelor chimice în substanţe nutritive este următoarea, în cîteva ţări: S.U.A., 40,4%; Anglia, 39%, R. F. Germania, 31,5%, Franţa, 29,7%. Este probabil că, în anii care urmează, azotul se va livra sub formă de îngrăşăminte complexe sau de uree acolo unde culturile cărora le sînt destinate permite acest lucru. De altfel, creşterea producţiei mondiale de uree, în ultimile două decenii, conturează clar această tendinţă. De la 300 000 t în anul 1956, producţia mondială de uree a crescut la 9 300 000 t, în anul 1966 şi, conform unor prognoze recente, se prevede că aceasta va atinge 12 000 000 t în anul 1976, ceea ce reprezintă circa 25% din producţia mondială de îngrăşăminte azotoase.

Din producţia mondială de uree, 85—90% este folosită sub formă de îngrăşăminte, 2—4%, în scopuri furajere şi 8—11%, în scopuri industriale. În R. D. Germană, unde producţia de uree va atinge în anul 1976 circa 1 050 000 t, aceasta va fi folosită în proporţie de 86—88% ca îngrăşămînt, 5—6%, în scopuri furajere şi 7—8%, în scopuri industriale. Pentru atingerea acestui nivel de producţie, la Piesteritz se construiesc trei linii de amoniac şi trei linii de uree, fiecare linie de uree avînd o capacitate de producţie de 350 000 t/an. Prin punerea în funcţiune a acestor instalaţii, R. D. Germană va deţine, în anul 1976, 4% din producţia mondială de azot. Amoniacul va fi produs din gaz metan livrat prin conductă de Uniunea Sovietică. Ureea se va produce prin procedeul Stamicarbon. Proiectele instalaţiei sînt livrate de întreprinderea cehoslovacă Chemprojekt. Mare parte din utilaje vor fi livrate de întreprinderi cehoslovace. Sinteza ureei are loc la temperaturi între 170 şi 210°C şi presiuni între 140 şi 250 at.

Ureea ce se va produce va avea următoarele caracteristici: conţinut în azot 46,3%, umiditate 0,3%, biuret 0,3%, conţinut în amoniac maximum 100 p.p.m, fier maximum 2 p.p.m.; mărimea granulelor 1 pînă la 2,4 mm, granule minimum 90%. Atît pentru uree, cît şi pentru alte îngrăşăminte concentrate, problema ambalării se pune cu acuitate în toate ţările. În R. S. Cehoslovacă, 60% din producţia de îngrăşăminte se livrează în vrac şi 40% în saci. În Polonia, raportul dintre îngrăşămintele livrate în vrac şi ambalate în saci este similar. În Uniunea Sovietică, în anul 1971, 75% din producţia de îngrăşăminte a fost livrată în vrac şi 25%, ambalată. Cu toată dezvoltarea prevăzută pînă în anul 1975, ponderea îngrăşămintelor ambalate va spori pînă atunci la 40% din totalul producţiei. În S.U.A. în anul 1967, circa 52% din producţia de îngrăşăminte a fost livrată în saci, restul fiind livrată în vrac sau sub formă de îngrăşăminte lichide.

Se apreciază că, în anul 1970, ponderea îngrăşămintelor însăcuite a fost de 40%, iar în anul 1975 va scădea la 32%. În R. F. Germania, în anul 1969, s-a livrat sub formă ambalată 90% din producţia totală de îngrăşăminte, iar în anul 1971, 80%. În general, se urmăreşte ambalarea producţiei în lunile de iarnă, cînd aceasta trebuie depozitată şi livrată în vrac, în perioadele în care consumatorii le pot aplica direct în cîmp.

În ţările socialiste volumul producţiei chimice a crescut în perioada 1951—1970 de 12 ori, în timp ce volumul total al producţiei industriale a crescut de 6,8 ori. Dintre ramurile industriale, industria chimică ocupă primul loc în ceea ce priveşte ritmul anual al creşterii producţiei, cu excepţia Poloniei şi a R. D. Germane, unde ritmul de dezvoltare al industriei constructoare de maşini a fost şi mai susţinut, şi a Bulgariei, unde ritmul de dezvoltare cel mai înalt l-a deţinut industria siderurgică.

În anul 1970, producţia de produse chimice a ţărilor socialiste a reprezentat 25% din producţia mondială de produse chimice. În ceea ce priveşte producţia de îngrăşăminte minerale a ţărilor socialiste pe cap de locuitor, aceasta este mai mare decît cea a unor state capitaliste cu o veche experienţă industrială, ca: Anglia, Italia şi Japonia. R. D. Germană ocupă primul loc în lume în ceea ce priveşte producţia de îngrăşăminte chimice pe locuitor.

În tabela 7, se indică producţia pe locuitor în kg în anul 1970, la cîteva produse principale:

Tabela 7

	Bulgaria	Ungaria	R. D. Germană	Polonia	U.R.S.S.	Cehoslovacia
Acid sulfuric	59,2	45,6	64,4	58,0	49,7	76,7
Fibre chimice	2,7	0,9	12,6	4,2	2,6	6,9
Îngrăşăminte chimice	51,2	50,1	190	49,6	54,0	49,0

Consumul de îngrăşăminte pe hectare de teren arabil, exprimat în kg elemente nutritive, a evoluat în perioada 1960—1970 după cum urmează:

	N		P_2O_5		K_2O	
	1960	1970	1960	1970	1960	1970
Bulgaria	17,8	63,1	8,8	39,1	1,0	4,1
R. D. Germană	36,7	81,3	34,0	65,2	77,4	97,7
Polonia	12,3	40,2	8,9	30,4	15,3	53,0
Cehoslovacia	19,5	58,2	20,5	45,8	29,6	68,9
U.R.S.S.	1,5	8,4	2,1	5,8	1,5	4,7
Ungaria	10,4	56,9	9,2	31,6	3,8	33.3

Producţia de materiale plastice şi fibre sintetice a ţărilor socialiste a atins în anul 1970 următorul nivel, exprimat în mii t:

	Materiale plastice	Fibre sintetice
Bulgaria	89	23,1
R. D. Germană	370	47,6
Polonia	257	53,8
Cehoslovacia	245	30,4
U.R.S.S.	1 481	166,6
Ungaria	55	5,6

Problema antidăunătorilor este şi va fi vreme îndelungată tot atît de actuală ca cea a îngrăşămintelor, întrucît în prezent, cu toate măsurile luate, se apreciază că circa 34% din recolta mondială potenţială se pierde anual, datorită bolilor, agenţilor vătămători şi buruienilor. Pierderile anuale pe zone geografice, exprimate în procente, din recolta potenţială sînt următoarele:

	Pierderi totale	Din care, datorită:		
		dăunătorilor	bolilor	buruienilor
America de Nord şi Centrală	28,7	9,4	11,3	9,0
America de Sud	33,0	10,0	15,2	7,8
Europa (fără U.R.S.S.)	25,0	5,1	13,1	6,8
Asia (fără U.R.S.S. şi China)	43,3	20,7	11,3	11,3
U.R.S.S. şi China	29,7	10,5	9,1	10,1
Africa	41,6	13,0	12,9	15,7
Oceania	27,9	7,0	12,6	8,3

În R. D. Germană, pierderile totale datorită celor trei factori sînt estimate la 20%, din care 6% datorită dăunătorilor, 10% datorită bolilor şi 4% datorită buruienilor.
Cheltuielile efectuate pe plan mondial pentru combaterea tuturor dăunătorilor agricoli sînt estimate anual la 2 miliarde dolari. Experţii estimează că, în viitor cheltuielile efectuate de agricultori cu antidăunătorii, respectiv volumul producţiei acestora, va spori de la 15 pînă la 17 miliarde dolari în anul 1990. Costul antidăunătorilor la hectar pe plan mondial şi în cîteva ţări exprimat în dolari pe an este următorul:

Ţara	Anul	Cost
R. F. Germania	1966	3,27
Olanda	1967	12,29
Japonia	1966	21,66
R. D. Germană	1970	7,44
Lumea întreagă	1970	0,40

În R. D. Germană, volumul producţiei de pesticide la hectar va spori de la 23 mărci, în anul 1970, la 65—70 mărci, în anul 1980 şi la 100—120 mărci în anul 1990. Costul antidăunătorilor, exprimat în procente, din costul integral al culturilor este următorul: la cereale 1,7—4,2%; la porumb 2,1—2,3%; la cartofi 1,7—5,1% şi la sfecla de zahăr 5,5—8,6%.
Din experimentările efectuate pe scară largă în R. F. Germania, a rezultat, de exemplu, că la un volum de cheltuieli de 55,5 mărci la hectar, se obţine un spor de recoltă de 175 mărci, ceea ce reprezintă, de fapt, o rentabilitate de 310%. Pe alte cîmpuri experimentale, în alte condiţii naturale, la care s-au cheltuit cu antidăunătorii 76,25 mărci la hectar, sporul de recoltă a fost de 263 mărci la hectar, ceea ce reprezintă o rentabilitate de 350%. În sfîrşit, un al treilea caz experimental în care necesarul de antidăunători a fost mai mic, costurile lor atingînd 20 mărci la hectar, sporurile de recoltă obţinute au atins 88 mărci la hectar, respectiv o rentabilitate de 440%.
În R. P. Ungaria, s-au făcut numeroase studii privind rentabilitatea antidăunătorilor în 35 de gospodării agricole, din care au rezultat următoarele valori:

Cultura	Rentabilitatea, %
Grîu	370—460
Cereale pentru nutreţ	340—400
Leguminoase	460—510
Păioase anuale	150—200
Plante perene	420—430
Porumb	290
Cartofi	980—1070
Sfeclă de zahăr	450—940
Tutun	1 400—2 490
Plante oleaginoase: in şi cînepă	240—590

Este de semnalat faptul că rentabilitatea incontestabilă a antidăunătorilor variază în funcţie de condiţiile de climă şi de sol în care acestea trebuie aplicate, de proporţiile în care s-au dezvoltat dăunătorii şi de perioada în care se intervine. În general, cheltuielile sînt cu atît mai mici şi rentabilitatea lor este cu atît mai mare pentru o cultură dată, cu cît se urmăreşte mai atent şi se tratează cultura încă din faza incipientă a apariţiei agentului dăunător, cînd pagubele provocate sînt încă minime, iar cantitatea de antidăunători necesar a fi utilizată este, de asemenea, minimă. În ţările în care se urmăreşte sistematic apariţia agenţilor dăunători şi în care antidăunătorii se folosesc în cantităţi mici, în principal, ca mijloace preventive, costurile acestora sînt inerent mai mici şi rentabilitatea lor este mai mare.
În perspectivă, deşi aspectul economic primează în aplicarea antidăunătorilor, aspectul principal asupra căruia se opresc majoritatea cercetătorilor nu este acela al obţinerii unor rentabilităţi mai mari, ci acela al obţinerii unor produse, prin a căror utilizare condiţiile de mediu înconjurător să fie cît mai puţin modificate sau, mai precis spus, să nu fie modificate într-o direcţie dăunătoare, direct sau indirect omului. Pe această linie, se desfăşoară o intensă activitate de cercetare pe plan mondial. În general, se poate afirma că majoritatea antidăunătorilor folosiţi în prezent în agricultura din întreaga lume sînt toxici pentru om şi pentru animale cu sînge cald, iar unele dintre acestea, cum sînt, de exemplu, insecticidele clorurate, au o remanenţă deosebită, datorită faptului că nu sînt biodegradabile.
În această situaţie, în multe ţări în care s-au folosit pe scară largă astfel de insecticide s-a constatat acumularea acestor produse în ţesuturile adipoase umane, ca urmare a alimentării cu produse vegetale şi animale dezvoltate în zonele în care s-au folosit insecticidele respective. Această situaţie a determinat restrîngerea utilizării lor şi încercarea de a fi înlocuite cu produse lipsite de toxicitate pentru om.
În prezent, cercetările sînt axate pe obţinerea de hormoni sexuali, de feromoni şi de enzime, lipsite de toxicitate pentru om şi care, fiind active în doze mult mai mici, în comparaţie cu insecticidele actuale, vor cunoaşte o largă utilizare.
O altă linie de gîndire în cercetarea contemporană în domeniul antidăunătorilor este cea a introducerii în sol a unor substanţe cu toxicitate redusă şi cu o activitate biologică redusă, care, în condiţiile de mediu din sol, să se transforme în substanţe biologic active.

★

Pe baza unui contract de colaborare semnat în anul 1962, Uniunea Sovietică a ajutat Cuba în programul său intensiv de modernizare şi de construire a fabricilor de îngrăşăminte.
Astfel, s-au realizat fabricile de azotat de amoniu şi uree de la Neuvitas, cu o capacitate anuală de 200 000 t, respectiv 35 000 t.
În cadrul aceluiaşi ajutor, U.R.S.S. a contribuit la construirea fabricilor de îngrăşăminte de 320 000 t/an de la Santa Lucia şi cea de 350 000 t/an de la Felton.
Un nou combinat a fost dat recent în producţie la Cienfuegos, cu o capacitate anuală de 285 000 t azotat de amoniu şi 180 000 t uree.
Cuba utilizează în prezent circa 550 000 t/an îngrăşăminte, în special pentru trestia de zahăr, orez, cafea şi plante citrice. O dată cu intrarea în funcţiune a fabricilor existente în construcţie, producţia de îngrăşăminte va ajunge în anul 1975 la 1,47 mil. t anual.

★

Societatea Korea Equipment Corporation construieşte, în colaborare cu Simmering Graz Panker din Austria, un combinat care va produce zilnic 800 t amoniac şi 1200 t uree, fiecare produs realizîndu-se pe două linii de fabricaţie identice.
Complexul va fi amplasat la Pyongyang în R. P. D. Coreeană. Investiţiile se ridică la 165 mil. D.M. şi vor fi finanţate de Austria şi R. F. Germania.

★

În Brazilia, la Barao de Cocais, lîngă oţelăria de la Hime, se realizează, în cooperare cu firma British Oxygen Co., o instalaţie pentru separarea oxigenului din aer, ce va fi utilizat în cadrul combinatului siderurgic învecinat.
Nu s-a precizat capacitatea de producţie, dar s-a menţionat că aceasta este mai mare de 200 t/zi. Instalaţia va costa 2 mil. lire. Aceasta este în concordanţă cu dezvoltarea producţiei de oţel a Braziliei, care va creşte pînă în anul 1980 de la 7 mil. t la 20 mil. t.

★

A început să producă, din iunie acest an, una din cele mai mari fabrici de acid fosforic din Europa, amplasată la Helsingborg—Suedia. Cu o producţie de 300 t P_2O_5/zi pe o singură linie de fabricaţie, instalaţia lucrează după procedeul Central-Prayon, care permite obţinerea unui acid de înaltă puritate, o parte din acesta fiind folosit direct la fabricarea fosfaţilor de calciu furajeri.
O caracteristică specială a fabricii o constituie sistemul de spălare pentru recuperarea fluorului din efluenţii gazoşi, cu obţinerea unui acid fluorosilicic, utilizabil în industria sărurilor de fluor.
Investiţiile au fost de 1,7 mil. lire sterline şi s-au realizat în colaborare cu Sim-Chem.

★

De curînd, s-a terminat proiectarea şi a început construcţia etapei de dezvoltare a fabricii de TiO_2 de la Kochu Veti — India care îşi va mări producţia de la 6 000 la 24 000 t/an. Investiţiile necesare se ridică la 85 mil. Rs. În felul acesta, se va asigura necesarul intern anual de 15 000 t, rămînînd disponibile pentru export 9 000 t, ceea ce reprezintă mai mult de 30 mil. Rs.
Acidul sulfuric utilizat în proces se va produce mărind fabrica existentă, ce utilizează sulful ca materie primă, de la 33 000 la 132 000 t/an.

★

În Jugoslavia, la Menges lîngă Ljubljana, a fost dată în producţie o nouă fabrică de produse farmaceutice, ce aparţine societăţii mixte iugoslavo — vest-germane, Bayer Pharma—Jugoslavia. În principal, medicamentele fabricate aici sînt destinate exportului.

★

Firma Lummus a pus la punct un procedeu nou pentru reducerea prin hidrogenare a conţinutului de aromatice din produsele petroliere, denumit Arosat. Acesta se aplică la scară industrială în Finlanda, în cadrul rafinăriei de la Naantali, ce aparţine societăţii Neste Oy.
Cele trei produse fabricate sînt: hexan, cu interval de fierbere strîns, folosit ca solvent în industria alimentară, combustibil de injecţie de calitate superioară cu caracteristici care satisfac che mai mari exigenţe şi welite spirit cu conţinut scăzut de aromatice pentru utilizări în industria de lacuri şi vopsele.

★

În cadrul celor două fabrici de acid sulfuric de 900 t/zi fiecare, pe care le-a construit la New Jersey — S.U.A., Societatea N. L. Industries a aplicat, pentru răcitoarele de aer, procedeul Chemetic de pasivizare anodică. Răcitoarele pentru apa utilizată la îndepărtarea căldurii, rezultată în procesul de absorbţie, sînt construite din oţel special şi au un singur sistem electronic de protecţie ce le face rezistente la coroziune. Acesta produce o pasivitate anodică pe întreaga suprafaţă udată de acid, putînd fi astfel exploatate la temperaturi mai mari de 115°C. În acest mod, noile unităţi sînt mult mai compacte şi mai puţin costisitoare.
Un alt motiv pentru care s-au ales asemenea răcitoare este legat de legislaţia existentă în vigoare în S.U.A., privind protecţia mediului înconjurător.

★

Pe baza unui acord semnat de curînd între Agenţia de stat chiliană ENAMJ şi societatea finlandeză Outokumpu Oy, urmează să se realizeze, în colaborare la Las Ventanas, o topitorie de cupru capabilă să prelucreze zilnic 1200 t concentrat provenit de la minele Rio Blanco şi Andacollo. Cea de a două mină va intra în funcţiune în anul 1976, producţia de gogoşi de cupru urmînd să crească atunci de la 115 000 t/an la 212 000 t/an.
În aceeaşi localitate se vor construi încă două fabrici, una de acid sulfuric şi alta de superfosfat, cu toate instalaţiile aferente.

★

Societatea de stat algeriană Sonatrach a publicat date în legătură cu etapele 2 şi 3 de dezvoltare a complexului de la Annaba.
Prima etapă, care a intrat în producţie în prima jumătate a anului 1972, cuprinde o fabrică de acid sulfuric de 495 000 t/an, alta, de acid fosforic de 165 000 t P_2O_5/an şi o unitate de îngrăşăminte complexe NPK de 550 000 t/an. Constructorul principal al acestor instalaţii, care au costat 300 mil. franci francezi, a fost firma Krebs.
Cea de a doua unitate de 165 000 t P_2O_5/an va fi gata în anul 1976, iar cea de a treia, identică, în anul 1980. Pentru fiecare fabrică de acid fosforic, se va construi şi una de acid sulfuric de 495 000 t/an, astfel că la sfîrşitul anului 1980 se vor produce, în cadrul complexului de la Annaba, circa 1,45 mil. t/an acid sulfuric şi 495 000 t P_2O_5/an ca acid fosforic. Roca fosfatică necesară va creşte de la 600 000 t/an la 1,8 mil. t/an.

★

În cea de-a doua jumătate a acestui an va intra în funcţiune, în cadrul complexului de la Halkis — Grecia, fabrica de formaldehidă, cu o capacitate de 10 000 t/an produs cu 37% şi cea de răşini ureoformaldehidice de 11 000 t/an.
Ambele instalaţii s-au realizat prin cooperare cu Societatea italiană Alder care a asigurat proiectarea şi ingineria.

★

În Japonia sînt în construcţie trei instalaţii industriale pentru recuperarea bioxidului de sulf din gaze reziduale bazate pe procedeul Wellman-Lord, ingineria aparţinînd societăţii nipone Mitsubishi Kakoki Kaisha, care răspunde şi de construcţie. Una dintre acestea se realizează în cadrul rafinăriei de la Kashima, care recuperează 180 t/zi sulf din gazele reziduale de la două cuptoare Claus. Investiţiile sînt estimate la 1,5 mil. dolari şi urmează a se termina în februarie 1974.
Cea de-a doua fabrică va fi construită la Yokkaichi pentru Japan Syntetic Rubber. Aceasta va costa 3 mil. dolari şi va prelucra gazele de coş ale unei instalaţii de producere a aburului. Bioxidul de sulf recuperat va fi convertit în acid sulfuric, la o capacitate de 33 t/zi.
A treia instalaţie amplasată la Kawasaki costă 3,5 mil. dolari şi va prelucra bioxidul de sulf în acid sulfuric.

★

În India, la Corlin, lîngă Panji, societatea Ciba India a dat în producţie noua fabrică de pesticide, cu o capacitate anuală de 1 000 t. Instalaţia va produce la început Dimercron 100 şi Nuvan 100 EC.

★

La Reggia Calabria, din sudul Italiei, a început construcţia unei instalaţii pentru producerea sitelor moleculare, care va costa 5 mil. dolari. Prima fază a construcţiei va fi gata la sfîrşitul acestui an.
Produsul finit va fi folosit în industria petrochimică, a gazului natural şi în rafinării, pentru separarea produselor cu mărimi moleculare diferite.
Noua fabrică va aplica tehnologia Union Carbide.

★

Guvernul Iracului a aprobat planul privind construirea la Basra a unui combinat petrochimic, care include fabrici pentru producerea etilenei, polietilenei şi ai altor derivaţi.

★

Societatea engleză Philblack construieşte, la Avonmonth, patru cuptoare pentru obţinerea negrului de fum, cu o capacitate de 4 000 t/an fiecare.
Fabrica urmează să intre în funcţiune în aprilie 1974 şi costă 400 000 lire.
Decizia privind extinderea capacităţii de producţie, care totalizează astfel 113 000 t/an, a fost luată ca urmare a creşterii necesarului de negru de fum pe bază de petrol, comercializat sub numirea de Sevacarb.

★

Capacitatea de producţie a fabricii de sodă calcinată de la Green River — S.U.A., aparţinînd Societăţii F.M.C Corporation, va creşte de la 750 000 t/an la 2,5 mil. t/an. Extinderea va fi gata în anul 1975.
Măriri asemănătoare vor fi realizate şi la fabrica din aceeaşi localitate, a firmei Allied.

★

Societatea argentiniană Vacional para la Industria Quimica construieşte, în colaborare cu firma Lurgi, o fabrică pentru producerea formaldehidei, ce va fi amplasată la Buenos Aires. Producţia de 18 000 t/an soluţie cu 37—55% se va realiza după procedeul Österreichische Hiag Werke, pentru care Lurgi are dreptul de licenţă în exclusivitate.
Intrarea în funcţiune va avea loc în cea de-a doua jumătate a anului 1974. Ca materie primă se va utiliza metanolul ce se produce în instalaţia de la Rio Tercero şi care aparţine aceleiaşi companii.

★

Institutul de Tehnologie a Gazelor (I.G.T.) din Chicago a anunţat că a elaborat o nouă metodă pentru producerea din petrol a gazelor naturale, de sinteză.
Procedeul, cu un preţ de vînzare a gazului de 0,85 dolari/250 000 kcal, este competitiv cu alte procedee, unde gazul revine la un dolar/250 000 kcal. O astfel de fabrică ar necesita o investiţie de 60 mil. dolari pentru o capacitate de 3,36 mil. m^3/zi.
Înainte de industrializare procedeul necesită o verificare în instalaţie semiindustrială. Acesta constă în reacţia materiei prime, ca, de exemplu, petrol rezidual sau cu cifră octanică scăzută, în atmosferă bogată în hidrogen, la temperatură şi presiune ridicată.
Reacţia are loc în pat fluidizat, corpurile solide servind un numai ca transportori de căldură, dar şi pentru reţinerea cărbunelui în exces, cum este cazul cu reziduurile de petrol.

• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Cinetica şi condiţiile optime de reacţie a acetaldehidei, formaldehidei şi amoniacului cu formare de β — picolină. În reacţia catalitică a acetaldehidei şi formaldehidei cu amoniacul se formează, la raport 2 : 1 acetaldehidă : formaldehidă piridină, iar la raport 1 : 2-β-picolină, alături de lutidină, 2-metil-5-etil-piridină, compuşii piridinici superiori, răşini fără grupe piridinice şi produşi de descompunere. Se studiază efectul temperaturii asupra conversiei şi randamentelor, dîndu-se curbele acestor factori ai raportului acetaldehidă — formaldehidă — amoniac 1 : 1 : 3 şi la 370, 400 şi 450°C. Se determină parametrii cinetici ai reacţiilor, dîndu-se constantele vitezei de reacţie şi energiile de activare, care variază de la 6,1 Kcal / mol pentru formarea β—picolinei, la 11,85 Kcal / mol pentru piridină.
Se elaborează un model cinetic al reacţiei, deducîndu-se condiţiile optime: temperatura de 400°C, viteza volumară a aldehidelor 0,39 l / l cat. oră în reactor, cu deplasare ideală. Randamentul în β—picolină calculat corespunde celui experimental şi este de 34% mol. Modelul cinetic poate servi la proiectarea unui reactor.

Titova, N. A., Abaev, G. N., Vetrova, V. V., Ustavscikov, V. F., Denisova, G. K. J. Prikl. Him. **46**, nr. 7, iulie 1973, p. 1 566—1 571.

Momentele de dipol şi spectrele IR în seria sulfonelor ciclice cu 6 atomi. Se dau momentele de dipol şi benzile caracteristice grupei SO_2 ale unui număr de 21 sulfone ciclice, cuprinzînd derivaţi de tiaciclohexan, 1-tiadecalină, tiopiran, simoctahidrotioxantenă şi perhidrotioxatenă cu diverşi substituenţi. Se stabilesc cîteva relaţii generale privind interacţiunile electronice ale grupelor sulfonilice în sulfonele aromatice şi nesaturate. Din datele prezentate, se calculează unghiurile de valenţă ale grupelor OSO şi CSC şi lungimea legăturilor S = O şi C — S în sulfone de diverse structuri.
Lucrarea are 42 referinţe bibliografice.

Pucikova, V. V., Gurianova, E. N., Harcenko, V. G., Rassudova, A. A., Jorg. Him. **9**, nr. 7, iulie 1973, p. 1 351—1 537.

Piroliza la presiuni foarte mici, o metodă cinetică multilaterală. Se descriu tehnica şi posibilităţile de utilizare în determinări cantitative în domeniul reacţiilor omogene şi eterogene foarte rapide a pirolizei la presiuni foarte reduse. Metoda, aplicabilă de la temperatura ambiantă la 1400°K, în reactor de cuarţ şi pînă la 1900°K, în reactor de alumină, şi-a găsit utilizări la estimarea cantitativă a produselor primare (molecule, radicali) a reacţiilor termice unimoleculare, măsurarea vitezei reacţiilor rapide ($10^{-1}s^{-1} \leqslant k \leqslant 10^{4}s^{-1}$) unimoleculare, măsurarea reacţiilor foarte rapide bimoleculare (10^{11} l $mol^{-1}s^{-1} \geqslant k \geqslant 10^{5,5}$ l $mol^{-1}s^{-1}$), cum ar fi reacţii atom-moleculă, radical-moleculă, radical-radical, măsurarea vitezei reacţiilor eterogene foarte rapide, măsurarea vitezei transferului de energie a unor molecule puternic excitate şi suprafeţe sau alte molecule.
Este prezentată schema unuia din tipurile de reactoare folosite şi se dau exemple concrete de aplicare a metodei la reacţiile particulare din categoriile enumerate mai sus. Lucrarea are 36 referinţe bibliografice.

Golden, D. M., Spokes, G. H., Benson, S. W., Angew Chem. **85**, nr. 14, iulie 1973, p. 602—614.

Proprietăţile magnetice şi structura cristalină a catalizatorilor industriali de Fe—Cr utilizaţi pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă. Activitatea catalizatorilor pe bază de Fe-Cr folosiţi pentru conversia

oxidului de carbon cu vapori de apă depinde, în mare măsură, de compoziția și caracteristicile fizico-chimice ale catalizatorilor. Studiul catalizatorilor, efectuat prin metodele rezonanței paramagnetice electronice, roentgenografice și a spectrografiei în infraroșu, a arătat că în aceștia, oxidul de fier apare în diferite forme cristaline și anume: α — Fe_2O_3, α — $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, γ — Fe_2O_3, Fe_3O_4 sau în amestec. Cromul prezentat în catalizatori poate fi inclus total în structura rețelei cristaline a oxizilor de fier, ori poate rămîne parțial pe suprafața catalizatorilor, sub formă de compuși de crom liberi.

Swierczewska, M., Berak, J., Malecka, B., Soszynska, H. și Eysymontt, J. Przem. Chem., **52**, nr. 7, iul. 1973, p. 500—504.

INGINERIE CHIMICĂ

Sublimarea în vid înaintat și uscarea prin sublimare (Liofilizarea). Se descrie mecanismul proceselor de sublimare în vid înaintat și de uscare prin sublimare și se dau ecuațiile necesare pentru determinarea duratei de sublimare în vid a unor substanțe, în funcție de caracteristicile fizico-chimice ale acestora. Se dau schemele unor aparate de sublimare utilizate în practica industrială modernă și ale unor instalații de uscare prin sublimare. Se arată avantajele pe care le prezintă uscarea prin sublimare, față de alte procedee.

Kowala, Z., Przem. Chem., **52**, nr. 7, iul. 1973, p. 492—496.

Calculul cinetic al procesului de rectificare în coloanele cu talere. Se propune o nouă metodă de calcul pentru determinarea caracteristicilor coloanelor de rectificare, luînd în considerație specificul transferului de masă, în condițiile neideale, în care nu se atinge echilibrul termodinamic. Se dau ecuațiile necesare pentru calcul și modul de realizare al modelului matematic al coloanei.

Raiko, V. V. și Aleksandrov, I. A., Teor. Osnovî Him. Tehn., **7**, nr. 4, iul.-aug. 1973, p. 489—495.

Problema amestecării „omogene" a microelementelor în amestecuri de substanțe minerale. Încercările radiometrice și colorimetrice asupra distribuției omogene a microelementelor Cu și Co (ca sulfați) în amestecuri de substanțe minerale, destinate zootehniei, arată că nu poate fi depășită o anumită eficiență a amestecării, determinată de mărimea medie a particulelor. Încercările au fost corelate cu determinările de dimensiuni medii ale granulelor, determinări făcute prin sitare și permit antecalcularea gradului necesar de mărunțire a microcomponentelor, cînd omogenizatea și mărimea probei sînt date.

Se discută calitatea aparatului de omogenitare, miscibilitatea componentelor și aplicabilitatea concluziilor, de exemplu, la introducerea vitaminei A în amestecuri active, a anumitor fosfați nutritivi în amestecuri de substanțe minerale etc.

Fuchs, H., Beer, M., Chem. Techn **25**, nr. 7, iulie 1973, p. 415—418.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracția aurului, argintului și paladiului cu sulfuri de dialchil, di (alchiltio) alcani și di(alchiltio) alchene. S-a cercetat extracția metalelor nobile cu soluții toluenice de sulfuri de dialchil, di(alchiltio)alcani și di(alchiltio) alchene. S-a stabilit că eficiența extracției cu ajutorul soluțiilor arătate crește proporțional cu creșterea proprietăților donoare ale radicalului compusului respectiv și scade proporțional cu ramificarea și lungirea catenei radicalului. Valoarea coeficienților de repartiție crește cu creșterea numărului de grupe metilice, intercalate între atomii de sulf. Pe baza curbelor trasate, pot fi deduse condițiile de extracție optime pentru aur, argint și paladiu.

Pronin, V. A., Usolțeva, M. V., Șastina, Z. N., Gusarova, N. K., Vealîh, E. P., Amosova, S. V. și Trofimov, B. A., J. Neorg. Him., **18**, nr. 7, iul. 1973, p. 1 921—1 924.

Studiul pentoxidului de vanadiu hidratat, conținînd grupe amoniu. Se studiază compoziția, structura și comportarea termică a precipitatelor formate în sistemul NH_4VO_3—H_2SO_4—H_2O în domeniul *p*H-ului 0,7 ··· 3,7. În domeniul de *p*H 0, 7—1,14, nu se formează precipitate chiar timp de 6 luni. La *p*H = 1,14—2,90, se formează precipitate de pentoxid de vanadiu hidratat și cu grupe amoniu, iar de la 2,90—3,70 se separă un amestec mecanic de hexavanadat de amoniu cristalin și rentgenoamorf. La *p*H peste 3,7, se separă hexavanadat de amoniu cristalin. Pe măsura creșterii *p*H-ului de la 1,14 la 2,9, raportul molar H_2O / V_2O_5 scade de la aproximativ 0,8 la 0,6, în timp ce raportul $(NH_4)_2O / V_2O_5$ crește de la aproximativ 0,2 la aproximativ 0,3 date divergente față de literatură. Se dau spectrele IR ale probelor obținute, precum și derivatogramele lor. În acestea, apare separarea de apă, care începe la 50°C, atinge un maxim la 150°C și se termină la 250°C, cu o energie de activare de 9—10 kcal / mol. Începînd cu 250°C, are loc separarea amoniacului și apei, cu viteză maximă la 360°C și terminîndu-se la 420°C. În intervalul 290—430°C, are loc reacția $2NH_4V_3O_8 = 3V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$, degajarea de amoniac, ducînd la reducerea parțială a pentoxidului de vanadiu, după reacția

$$3V_2O_5 + 2NH_3 = 6VO_2 + 3H_2O + N_2$$

Fotiev, A. A., Rustamov, A. G., Mambetov, A. A., J. Prikl. Him., **46**, nr. 7, iulie 1973, p. 1 435—1 438.

Studiul fizico-chimic al sistemului $MnSO_4$—$Al_2(SO_4)_3$—H_2O la temperatura de 25°C. S-a cercetat sistemul ternar $MnSO_4$—$Al_2(SO_4)_3$—H_2O prin metoda izotermică la temperatura de 25°C, stabilindu-se că diagrama de solubilitate a sistemului cuprinde următoarele ramuri de cristalizare a unor faze solide și anume: $MnSO_4.5H_2O$; $MnSO_4.H_2O$; $Al_2(SO_4)_3.5MnSO_4.23H_2O$; $Al_2(SO_4)_3.MnSO_4.22H_2O$; $Al_2(SO4)_2.18H_2O$. A fost stabilită existența în sistem a sării mixte, necunoscute pînă în prezent, de compoziția $Al_2(SO_4)_3.5MnSO_4.23H_2O$, cu greutatea specifică de 2,086 g / cm², volum molecular de 724,325 cm³ / mol și volum specific de 0,048 cm³ / g.

Maksimenko, A. A. și Șevciuk, V. G., Ucr. Him. J., **39**, nr. 7, iul. 1973, p. 686—689.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Absorbția oxizilor de azot în soluții apoase alcaline. S-a cercetat experimental influența naturii și a concentrației soluțiilor alcaline asupra vitezei de absorbție a oxizilor de azot si s-a stabilit că, în condițiile de lucru similare, viteza procesului descrește în seria: KOH > > NaOH > $Ca(OH)_2$ > Na_2CO_3 > K_2CO_3 > $Ba(OH)_2$ > > $NaHCO_3$ > $KHCO_3$ > $MgCO_3$ > $BaCO_3$ > $CaCO_3$ > > $Mg(OH)_2$. S-a constatat că, independent de natura și concentrația soluției alcaline, viteza de absorbție a oxizilor de azot crește proporțional cu creșterea *p*H-ului soluției de absorbție. Fenomenul se explică prin influența favorabilă a ionilor OH^- asupra vitezei de formare a acizilor azotic și azotos. Pe baza datelor experimentale, a fost elaborat modelul matematic al procesului.

Kuznețov, I. E. și Luneaka, K. V., Izv. V.U.Z., Him. him. tehn., **16**, nr. 7, 1973, p. 1 069—1 974.

Regenerarea cationiților cu acid sulfuric. În prezent, în marea majoritate a instalațiilor industriale purificarea apei, se utilizează, pentru regenerarea schimbătorilor de ioni cationici puternic acizi, acidul clorhidric. Autorii au cercetat regenerarea cationiților cu ajutorul acidului sulfuric și au stabilit parametrii optimi ai procesului de regenerare. Calculele economice au arătat că procesul de epurare al apei este mai economic în cazul utilizării unor soluții de H_2SO_4, decît în cazul HCl.

Slugocki, E. și Wieckowska, L., Przem. Chem., **52**, nr. 7, iul. 1973, p. 504—506.

Purificarea bromurii de sodiu cu cărbune activ. Se studiază adsorbția ionilor de magneziu, calciu, bariu, aluminiu, cupru, fier, zinc, nichel și mangan din soluții 0,001—4 în bromură de sodiu pe cărbune tip BAU și oxidat tip SKT. Efectul maxim de purificare de ionii de mai sus se obține la utilizarea unui cărbune fără săruri oxidat tip BAU, la concentrație 1—2M și la *p*H între 6 și 8. S-au determinat constantele individuale ale schimbului ionic ai microcantităților de ioni Ni^{2+} și Zn^{2+} cu Na^+ și H^+ în soluție 1 M pe grupele carboxilice ale cărbunelui oxidat BAU; constantele au valori 2300—2800.

Purificarea pe această cale a soluțiilor 1 M de bromură de sodiu pe cărbune oxidat BAU duce la nivel al aluminiului, cuprului, fierului, plumbului, zincului, nichelului și manga-

nului sub 1.10^{-6} % gr, al magneziului, calciului şi bariului de 3.10^{-6} % gr pentru fiecare element, la un nivel iniţial de $10^{-3} - 10^{-5}$ % gr.

Tauşkanov, V. P., Kuzin, I. A., Mironov, A. N., Andrianov, S. F., J. Prikl. Him. **46**, nr. 7, iulie 1973, p. 1 401—1 405.

Rolul soluţiei de germeni în formarea α — hidroxidului de fier pigment Culoarea pigmentului pe bază de α — FeOOH este influenţată în mod sensibil de tipul şi cantitatea soluţiei coloidale de germeni de α — FeOOH, introduse în soluţia de precipitare a pigmentului. Caracterul complex al dependenţei vitezei de precipitare a pigmentului, în funcţie de caracteristicile soluţiei de germeni, reprezintă o consecinţă atît a procesului de oxidare a ionilor de Fe^{2+} pe suprafaţa particulelor coloidale, cît şi a procesului de adsorbţie a oxigenului pe suprafaţa coloidului. Pigmenţii pe bază de α — FeOOH, caracterizaţi printr-un coeficient de reflexie maxim în domeniul galben al spectrului, se obţin în cazul folosirii unor soluţii coloidale de germeni cu o concentraţie de 0,17 m α — FeOOH.

Peşehonova, L. A., Braghina, M. I. şi Bobîrenko, I. I., Neorg. Materiali, **9**, nr. 7, iul. 1973, p. 1 204—12, 07.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Politerma sistemului $NH_4H_2PO_4$—KH_2PO_4—$CO(NH_2)_2$—H_2O. În legătură cu extinderea utilizării în agricultură a îngrăşămintelor lichide concentrate, s-a cercetat sistemul cuaternar $NH_4H_2PO_4$—KH_2PO_4—$CO(NH_2)_2$—H_2O, trasîndu-se politermele de solubilitate ale sistemului în intervalul temperaturilor cuprinse între —20°C şi +50°C. Au fost determinate compoziţiile fazice de echilibru pentru diferite temperaturi. S-a constatat formarea la —20°C a unui eutectic de compoziţia: 26,55% $CO(NH_2)_2$; 21,76% $NH_4H_2PO_4$; 3,68% KH_2PO_4; 48,01% H_2O. Pe baza politermelor sistemului, pot fi determinate concentraţiile optime pentru obţinerea unor îngrăşăminte lichide concentrate complexe.

Bergman, A. G., Gladkovskaia, A. A. şi Galuşkina, R. A. J. Neorg. Him., **18**, nr. 7, iul. 1973, p. 1 978—1 980.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Obţinerea monocristalelor tabulare de CdSe. S-au cercetat condiţiile optime de creştere ale cristalelor tabulare de seleniură de cadmiu, la diferite temperaturi de lucru şi la rapoarte molare Cd: Se variabile. S-a stabilit că, efectuînd sinteza din elemente în fază gazoasă, pentru fiecare temperatură de lucru (980; 1020 şi 1050°C), există un raport molar optim Cd:Se, cuprins între 1,5—2,5. La temperaturile arătate, se obţin cristale bine formate, tabulare, de CdSe.

Bulah, B. M. şi Krasikova, S. M., Neorg. Materiali, **9**, nr. 7, iul. 1973, p. 1 112—1 114.

Sticle semiconductoare pe bază de silicaţi de mangan. S-a cercetat influenţa adaosurilor de mangan asupra conductibilităţii electrice şi a tipului de conductibilitate al unor sticle, făcînd parte din sistemul x MnO.3OPbO. .(70-x)SiO_2. Conţinutul de MnO în sticle a variat între 10—55% molare. Sinteza probelor s-a efectuat într-un cuptor cu silite, pînă la obţinerea de topituri omogene. S-a stabilit că, prin introducerea în structura sticlelor pe bază de silicaţi de plumb a unor adaosuri pînă la 55% molare MnO, conductibilitatea sticlelor creşte cu circa 4 ordine de mărime, iar energia de activare a acestora scade cu circa 0,6—0,7 eV. Sticlele cu un conţinut de peste 10% molare MnO prezintă o conductibilitate electrică de tip *p*.

Erşov, O. S. şi Şulţ, M. M., Neorg. Materiali, **9**, nr. 7, iul. 1973, p. 1 153—1 156.

Condiţiile de obţinere a peritelor de bază de litiu-zinc. S-a stabilit prin metodele termogravimetrică, chimică şi roentgenografică că, în sistemul ternar Li_2CO_3—ZnO—Fe_2O_3, se formează feritele de compoziţia $Li_{0,4}Zn_{0,2}Fe_{2,4}O_4$ şi $Li_{0,2}Zn_{0,6}Fe_{2,2}O_4$. Feritele de compoziţia arătată au fost obţinute la temperaturi cuprinse între 500—750°C, folosind drept componente iniţiale ale amestecurilor ZnO, Li_2CO_3 şi Fe_2O_3. S-a stabilit că, în sinteza materialelor cu caracteristici de ferite din sistemul cercetat, apare drept produs intermediar compusul $LiFeO_2$.

Polişciuk, A. V. şi Şorina, L. L., J. Neorg. Him., **18**, nr. 7, iul. 1973, p. 1 935—1 937.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza tioureelor N-substituite Tioureele prezintă un remarcabil interes practic divers. Este sintetizată literatura pînă în anul 1972, privind căile de obţinere a acestor substanţe. Principalele metode de sinteză sînt: reacţia izotiocianaţilor organici (alifatici saturaţi şi nesaturaţi, aromatici cu catene laterale saturate sau nesaturate, eterociclici, carbociclici saturaţi şi nesaturaţi, acil, aroil, carbamoil, cianoalchilderivaţi) cu compuşi cu grupe amino (amoniac, amine primare şi secundare de diverse tipuri) în diverşi solvenţi; prin această metodă pot obţine compuşi 1-mono-, 1,3-di şi 1,3,3-trisubstituiţi; reacţia tiocianaţilor alcalini cu clorhidraţi de amine la 160°C, tiocianaţii de amoniu suferind o transpoziţie la tiouree; reacţia tiofosgenului cu amine primare şi secundare; reacţia sulfurii de carbon cu amine primare şi secundare; reacţia hidrogenului sulfurat cu cianamide substituite şi reacţia tioureei cu compuşi conţinînd diverse grupe funcţionale, cum ar fi aldehide, cetone, alchilfenoli, amine, acizi organici etc; în funcţie de condiţii şi de raportul reactanţilor, se pot obţine tiouree de la mono- la tetra substituite. Se indică interesul practic al unor tiouree: în chimia analitică, la identificarea unor compuşi organici sau complexanţi ca substanţe cu activitate biologică, fiziologică, heteriostatică şi bactericidă, cu utilizări în domeniul medicinii, datorită cărora au largă utilizare la antituberculoase, antitrihomonice, antivirotice etc. Alte utilizări sînt cu regulatori de creştere, ierbicide, fungicide etc; de asemenea, se folosesc ca aditivi în băi de electrodepunere lucioasă, ca intermediari etc. Lucrarea are 247 referinţe de literatură.

Mozolis, V. V., Iakubaitite, S. P., Usp. Him. **42**, nr. 7, iulie 1973, p. 1 310—1 324.

Tris (etilen) nichel (0). Prin saturarea la-30°C a soluţiei de all-trans-1,5,9-ciclododecatrien-nichel (0) în eter cu etilenă, se obţine tris(etilen)nichel (0), capul de serie al tuturor complecşilor alefine — nichel (0). Structura compusului este demonstrată prin spectrul ^1H—RMN în deuterotoluen, pe baza căruia se propune şi o structură în care cei trei liganzi sînt dispuşi trigonal planar în jurul atomului central. Compusul reacţionează la 0°C cu tri-*n*-butilaluminiu şi butenă, dînd trietilaluminiu şi butenă cantitativ; cu exces de etilenă şi tri-*n*-butilaluminiu, reacţia decurge cantitativ. Se presupune că această reacţie este etapa centrală a efectului nichelului descoperit de Ziegler şi Holzkamp

Fischer, K., Jonas, K., Wilke, G. Angew Chem **85**, nr. 14, iulie 1973, p. 620—621.

Obţinerea crezolilor din propilenă. Datorită creşterii de *m*-, şi *p*-crezoli, s-a elaborat un procedeu de obţinere din propilenă şi toluen. Procedeul elaborat de firma Sumitoms obţine cimentul, bogat în *m*-izomer prin alchilare catalitică, în prezenţa unor catalizatori lichizi ce conduc la amestecuri în care raportul m-p este 2:1, cu sub 5% *o*-izomer şi cu randamente înalte. Cimenul este oxidat la hidroperoxid, în prezenţa unei combinaţii de catalizator — condiţii de reacţie — post-tratament care elimină dificultăţile legate de prezenţa grupei metil ce reduce reactivitatea grupei izopropil şi selectivitatea reacţiei, precum şi diferenţa de reactivitate a izomerilor. Hidroperoxidul de cimen este scindat în mediu acid, iar cresolii formaţi, purificaţi la puritaţi înalte. Se afirmă că se poate obţine cresol cu min 99,8% puritata, sub 0,1% apă, min 99,5% *m*-, *p*-crezol şi min 60% *m*-crezol Pe baza acestui procedeu, este în funcţiune o uzină de 20.000 t / an.

K. Ho Hydroc. Proc. **52**, nr. 8, august 1973, p. 89—90.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Probleme legate de producerea xilenilor. Se enunţă principalele probleme legate de producţia pe plan mondial a xilenilor şi anume: utilizarea xilenilor în in-

dustrie și cele mai noi tehnologii legate de producerea acestora. Se prezintă: schema tehnologică de cristalizare a *p*-xilenului prin procedeul IPF (elaborată de Institutul francez de petrol); separarea xilenului prin procedeul „Parex" (elaborată de firma „Universal Oil Products"); procedeul discontinuu de separare prin absorbție; procedeul continuu; procedeul japonez „Gas-chemical" de producere a *m*-xilenului ș.a. Se dau schemele de principiu ale procedeelor descrise.

Kachlik, K., Przem. Chem., **52**, nr. 7, iul. 1973, p. 481—487.

Obținerea ciclopentenei de înaltă puritate. Pentru obținerea ciclopentenei la condițiile de puritate cerute de recentele sale utilizări în domeniul polimerilor, a fost elaborată de către IFP o tehnologie bazată pe hidrogenarea selectivă a ciclopentadienei. Optimizarea procedeului a dus la realizarea unei conversii înalte în zona de reacție, pentru a reduce dificultățile legate de purificare. Datorită faptului că randamentul depinde atît de selectivitatea catalizatorului, cît și de viteza de dimerizare a ciclopentadienei, s-a ales un catalizator solubil, înalt selectiv și activ, care face ca conținutul de diciclopentadienă în produșii de reacție și de ciclopentadienă în coloana de concentrare primară să fie sub 0,1 %. Catalizatorul dă conversii de 99,99 %, la randamentul de 97 % pe trecere (față de 95—99 % conversie în cazul paladiului). Reactorul este de tip piston. Ciclopentena are sub 1000 p.p.m. olefine și sub 50 p.p.m. ciclopentadienă. Se dau evaluări privind investiția și principalii indicatori tehnico-economici.

Lassan, C., Quang, D. V., Hellin, M., Hydroc Proc. **52**, nr. 8, august 1973, p. 105—106.

Procese pentru controlul emanațiilor de sulf. Deși există o continuă creștere a cererii de reducere a conținutului de compuși cu sulf în diversele tipuri de emanații și o înăsprire a legislației în acest sens, încă nu se știe care sînt procesele optimale tehnic și economic. În articol, se face un inventar al proceselor industriale actuale, indicîndu-se firma care l-a elaborat, dîndu-se o descriere sumară, investițiile capitale, costurile de operare și gradul de elaborare. Se prezintă procese pentru îndepărtarea H_2S din gaze reziduale (proc. Beavon, Cleanair, IFP, Sulfreen SCOT), pentru desulfurarea combustibililor fosili în timpul combustiei (combustia cărbunelui în strat fluid, injectarea de var uscat, gazificator în strat fluid pentru combustibili lichizi), pentru îndepărtarea SO_2 din gazele reziduale (proc. Rainluft, Cat-Ox, recuperative, spălare cu amoniac etc.) și pentru tratarea emanațiilor de la instalațiile tip Claus (DEA, Holmes—Stretford, Giammarco—Vetrocoxo, Koppers). Se pune în evidență marele efort investit în elaborarea de noi tehnologii de control, care vor putea avea efect și asupra aprovizionării cu sulf.

Butler, P., Proc. Engng. iul. 1973, p. 68—71.

Chimia pesticidelor organice. III Sinteza acizilor 4-ftalimidobutanoici. Pentru obținerea sărurilor acidului 4-ftaliminobutanoic, se folosește reacția γ — — butirolactonei cu ftalimida anhidră și cu sarea de potasiu a hidroftalimidei. Reacția are loc la 80—200°C, cu cantități echimoleculare de reactanți sau un mic exces de γ — butirolactonă. Se studiază, de asemenea, unele reacții chimice ale acidului 4-ftalimidobutanoic, descriindu-se obținerea esterilor (de la C_1 la C_4 ș.a.), a clorurii acide, amidelor și anilidelor, precum și a clorhidraților acizilor γ — aminobutirici corespunzători.

Se dau constantele fizice ale substanțelor obținute.

Compușii au activitate fungicidă; activitatea maximă împotriva fitoftorozei tomatelor o prezintă monoetilamida acidului 4-ftalimidobutanoic.

Kukalenko, S. S., Graceva, N. A., Cilikin, L. G., J. Org. Him. **9**, nr. 7, iul. 1973, p. 1 401—1 404.

Modelarea vitezei de degradare a ierbicidului Proximpham în sol în prezența unui al doilea ierbicid. Datorită lărgirii considerabile a utilizării Proximpham-ului (O-(N-Fenilcarbamoil)-propanoxim) ca ierbicid, se studiază stabilitatea sa în sol. Degradarea sa în sol este, în primul rînd, hidrolitică și la temperatura normală, în mediu acid sau neutru decurge după o reacție de ordinul I, cu formare de anilină, respectiv sărurile acesteia și difenil uree sim.

În mediu alcalin, reacția este de ordinul II. Timpul de înjumătățire în soluție neutră este de 13 zile la 20°C, iar în sol neutral steril de 12—14 zile. În prezența unui al doilea ierbicid (Propham, Chlor-propham, Fenuron, Diuron, Lenacie), s-a stabilit printr-o tehnică gaz-cromatografică, că în sol conținînd humus la 15°, degradarea microbială a Proximphan-ului este puternic inhibată. Pe această cale, în prezența unor mici cantități de alt ierbicid, se poate prelungi durata de acțiune a Proximphanului în sol și limita dispariția sa, doar la degradarea hidrolitică.

Hamroll, B., Jumar, A., Chem Techn, **25**, nr. 7, iul. 1973, p. 423—424.

SUBSTANȚE SUPERFICIAL ACTIVE

Sinteza și caracteristicile fizico-chimice ale unor noi săruri cuaternare. Au fost sintetizate patru noi săruri cuaternare cu valoroase proprietăți de substanțe superficial active. Sărurile sintetizate, făcînd parte din categoria derivaților piperidilici ai arilbutenelor, s-au clorurat, obținîndu-se cloruri de N-(4-arilbuten-2-il-1) N-carbalcoximetilpiperidiniu. S-a stabilit că proprietățile superficial active și cele de emulgator ale sărurilor cercetate cresc o dată cu creșterea lungimii radicalului hidrofob al sării, precum și datorită prezenței clorului în nucleul benzenic. Au fost determinate principalele caracteristici ale sărurilor sintetice

Rudi, V. P., Albota, L. A., Ganuşceak, N. I., Albota, N. K și Bureak, V. S., Ucr. Him. J., **39**, nr. 7, iul. 1973, p. 651—654.

COROZIUNE

Depunerea electrolitică a aliajului cupru-staniu din electroliți pe bază de tripolifosfat. S-a cercetat influența adaosurilor de electroliți și neelectroliți asupra calității depunerilor catodice și a regimului procesului de electroliză, în decursul obținerii aliajului de cupru-staniu („bronz galben") dintr-un electrolit care avea următoarea compoziție chimică: tripolifosfat de sodiu—0,55 mol / l; sulfat de cupru—0,094 mol/l; clorură stanică—0,016 mol / l. S-a stabilit că, în cazul efectuării electrolizei la densități de curent catodice cuprinse între 0,8—10A/dm^2, prin introducerea în baie a unor adaosuri de clei de tîmplărie și a unui preparat special pe bază de produse piridinice, se obțin depuneri compacte, microcristaline, cu caracteristici superioare. De asemenea, adaosurile de trilon B și de poliacrilamidă contribuie la stabilizarea regimului de lucru și permit creșterea densităților de curent catodice aplicate pe electrozi.

Galinker, V. S., Nasonova, M. N. și Kudra, O. K., Ucr. Him. J., **39**, nr. 7, iul. 1973, p. 673—677.

E 1446

Index alfabetic pe autori, pe anul 1973

A

Andone, R., nr. 6, p. 459
Andonianț, Gh. nr. 4, p. 290
Andreescu, D., nr. 2, p. 101
Andreescu, Gh., nr. 2, p. 101; nr. 7, p. 507
Andrei, C., nr. 8, p. 588
Andrei, G. nr, 3. p. 159
Andronescu, V., nr. 12, p. 1000
Anghelov, V., nr. 2, p. 89
Antonescu, L. nr. 11, p. 923
Armeanu, V. nr. 5, p. 369
Arsenescu, N., nr. 12, p. 961
Atanasiu, I. A., nr. 5, p. 331; nr. 7, p. 535.
Ausländer, D. nr. 6, p. 436.

B

Baciu, I., nr. 6, p. 413
Badea, L., nr. 6, p. 439
Badea, T., nr. 6, p. 459; nr. 7, p. 535.
Bader, B. D., nr. 4, p. 247
Bader, P., nr. 4, p. 247
Badiu, L., nr. 3., p. 201
Baiulescu, G., nr. 4, p. 299; nr. 8, p. 643; nr. 11, p. 912
Balica, Gh., nr. 5, p. 390; nr. 12, p. 1001
Balog, A., nr. 3, p. 163
Baltă, E., nr. 12, p. 995
Baltă, P., nr. 7, p. 532; nr. 12, p. 995
Barthomeuf, D., nr. 5, p. 321
Bănățeanu, G., nr. 9, p. 740
Bădică, D., nr. 10, p. 804
Bădilescu, I. I., nr. 12, p. 961
Bădilescu, S., nr. 6, p. 473
Bărbulescu, N., nr. 8, p. 592
Ben, L., nr. 3, p. 163
Bendescu, Gh. nr. 12, p. 998
Benția, M. nr. 9, p. 743
Birer, S., nr. 8, p. 597
Biro, M., nr. 8, p. 606
Bîtcă-Cerbu, A., nr. 4, p. 264
Bogdan, L. M., nr. 4, p. 293
Both, D., nr. 7, p. 568
Brandrabur, Fl., nr. 5, p. 358
Brașoveanu, D., nr. 5, p. 369
Breckner, K., nr. 4, p. 263
Brodman, F., nr. 6, p. 418
Bulac, E., nr. 10, p. 838
Bunuș, Fl., T. nr. 2, p. 113.

C

Calciu, N., nr. 8, p. 588
Calistru, C., nr. 10, p. 785
Cerghitescu, M., nr. 4, p. 247
Charcosset, H., nr. 5, p. 321
Chindler, N., nr. 9, p. 748
Chiriță, Al. nr. 12, p. 1000
Chiriță, C., nr. 7, p. 560
Chivulescu, E., nr. 1, p. 41
Ciobanu, C., nr. 10, p. 838
Cioică, M., nr. 7, p. 558
Ciolan, I., nr. 7, p. 527
Ciolac, S., nr. 4, p. 285
Cireașă, C., nr. 10, p. 826
Ciupe, A., nr. 6, p. 436
Ciupițoiu, A., nr. 4, p. 295
Cociașu, C. A., nr. 11, p. 875
Constantin, Gh., nr. 10, p. 828
Constantinescu, C-tin., nr. 3, p. 155
Constantinescu, C., nr. 7, p. 565; nr. 9, p. 740, nr. 11, p. 919
Constantinescu, M., nr. 9, p. 732
Constantinescu, S., nr. 3, p. 201
Constantinide, F., nr. 2, p. 101
Costache, D., nr. 9, p. 747
Costian, D., nr. 9, p. 711
Costinescu, P., nr. 9, p. 740
Cotigă, M., nr. 2, p. 97
Cotineanu, M., nr. 12, p. 959
Crăciunescu, L., nr. 8, p. 620
Crețulescu, C., nr. 5, p. 392
Cristea, P., nr. 4, p. 241
Cristescu, V., nr. 8, p. 601
Crișan, T., nr. 5, p. 382; nr. 7, p. 555
Croitoru, V., nr. 3, p. 212
Csatt, M., nr. 8, p. 603
Czegledi, L., nr. 8, p. 606

D

David, D., nr. 2, p. 131; nr. 10, p. 775
Dăescu, A., nr. 8, p. 639
Dăescu, C., nr. 4, p. 257
Dejan, M., nr. 6, p. 473
Demetrescu, C., nr. 7, p. 560
Dima, M., nr. 6, p. 431
Dimian, Al., nr. 12, p.977
Dimitrov, D., nr. 2, p. 89, nr. 10, p. 771
Dobre, R., nr. 2, p. 93
Dobrinescu, D., nr. 4, p. 274
Drăghici, C., nr. 9, p. 683
Drăghici, R., nr. 3, p. 207
Drimuș, I., nr. 1, p. 7; nr. 2, p. 93; nr. 4, p. 249; nr. 9, p. 673
Duca, Al., nr. 11, p. 871
Dumitrescu, N., nr. 8, p. 635;
Dumitrescu, V., nr. 8, p. 635
Dutkai, E., nr. 3, p. 176; nr. 8, p. 610

E

Enache, St., nr. 8, p, 648; nr. 9, p. 753
Enculescu, S., nr. 6, p, 446
Enescu, N., nr. 9, p. 717
Eppert, Gunter, nr. 5, p. 371

F

Făgărășanu, C., nr. 2, p. 97
Fătu, D., nr. 12, p. 959
Firoiu, C., nr. 1, p. 35
Fișel, S., nr. 11, p. 926
Flack, J., nr. 6, p. 471
Floarea, O., nr. 1, p. 23; nr. 3, p. 184; nr. 4, p. 277; nr. 10, p. 804
Florescu, M. Cl., nr. 4, p. 249
Floriță, C., nr. 3, p. 159
Floru, L., nr. 4, p. 257; nr. 6, p. 424
Fodor, L., nr. 7, p. 519
Fodoreanu, V., nr. 12, p. 969
Frank, E. T,. nr. 6, p. 424

G

Gaivoronschi, B., nr. 8, p. 635
Gănescu, I., nr. 7, p. 558; nr. 10, p. 826
Georgescu, I., nr. 3, p. 173
Georgescu, M., nr. 4, p. 253
Georgescu, Ov., nr. 9, p. 693
Gheorghe, G., nr. 10, p. 797
Gheorghe, P., nr. 6, p. 418
Gheorghiu, M., nr. 3, p. 165
Gheție, P., nr. 8, p. 603
Ghiară, C., nr. 8, p. 606
Ghiordănescu, V., nr. 6, p. 466
Ghiran, D., nr. 11, p. 868
Giuran, V., nr. 3, p. 207
Giurcanu, C., nr. 5, p. 327; nr. 9, p. 689
Goidea, D., nr. 2, p. 97; nr. 7, p. 497
Goidea, N., nr. 7, p. 497
Goldștein, S., nr. 11, p. 871
Grigoriu, I., nr. 5, p. 358
Gros, I., nr. 7, p. 568
Grünwald, E., nr. 7, p. 539

H

Hagiu, C. nr. 10, p. 785; nr. 11, p. 880
Halus, M., nr. 5, p. 378
Harnagea, F., nr. 3, p. 205
Hilohi, D., nr. 10, p. 797
Hîncu, I. M., nr. 1, p. 15
Hogea, I., nr. 1, p. 39

I

Iarca, L., nr. 3, p. 212
Iatan, R., nr. 2, p. 125; nr. 9, p. 723
Ienciu, M., nr. 3, p. 167
Indrei, L., nr. 3, p. 165
Ionescu, I., nr. 6, p. 427; nr. 9, p. 673
Ionescu, T. I., nr. 1, p. 7
Ioniță, G., nr. 1, p. 39
Irod, A. D., nr. 2, p. 117; nr. 3, p. 189
Isaic-Maniu, Al., nr. 10, p. 828
Iulian, O., nr. 1, p. 35
Ivășcanu, St., nr. 5, p. 358; nr. 9, p. 693

J

Jijovici, C., nr. 10, p. 838
Jinescu, Gh. I., nr. 4, p. 277; nr. 10, p. 804
Jinescu, V. V., nr. 5, p. 335
Johan, F., nr. 6, p. 418

K

Kalmuțchi, G., nr. 11, p. 923
Knall, H., nr. 5. p. 374
Kolck, H., nr. 7, p. 568
Kovaceva, L. S., nr. 10, p. 771
Kraft, E., nr. 4, p. 267; nr. 6, p. 446
Kraft, W., nr. 4, p. 267; nr. 6, p. 446
Kubica, S., nr. 2, p. 107
Kumanova, B. K., nr. 10, p. 771

L

Laiber, V., nr. 10, p. 775
Landauer, O., nr. 1, p. 39
Leahu, A., nr. 6, p. 479; nr. 12, p. 1000
Leszcynski, Z., nr. 2, p. 107
Liteanu, C., nr. 9, p. 747
Ludoșan, E., nr. 9, p. 696

M

Maerean, V., nr. 3, p. 155
Mager, S., nr. 11, p. 861
Manea, Gh., nr. 2, p. 131
Manoliu, C., nr. 3, p. 216; nr. 8, p. 639, nr. 10, p. 838; nr. 12, p. 991
Manoviciu, V., nr. 1, p. 3
Marinescu, A., nr. 4, p. 290
Marinescu, G., nr. 6, p. 466
Mateiciuc, V., nr. 9, p. 723
Matei, P., nr. 4, p. 285
Mavrodin-Tărăbic, M., nr. 11, p. 888
Mănciulescu, A., nr. 11, p. 898
Mărcuță, P. C., nr. 8, p. 643; nr. 11, p. 912
Meakin, J. C. nr. 12, p. 987
Mercea, I., nr. 9, p. 708
Merjanov, N., nr. 12, p. 955
Mihail, R., nr. 2, p. 117; nr. 3, p. 189; nr. 5, p. 344; nr. 12, p. 977
Milczanowski, St. nr. 9, p. 728
Militaru-Chițu, P., nr. 7, p. 507
Mîndru, G., nr. 3, p. 195; nr. 8, p. 630; nr. 11, p. 909
Mujă, I., nr. 2, p. 101; nr. 7, p. 507
Munteanu, A., nr. 3, p. 195; nr. 8, p. 630; nr. 11, p. 909
Munteanu, I., nr. 5, p. 378
Munteanu, M., nr. 9, p. 717
Musa, M., nr. 12, p. 963

N

Nazarie, G., nr. 7, p. 517
Năstase, C., nr. 9, p. 693
Neamțiu, I., nr. 3, p. 153
Neață-Bălescu, M., nr. 5, p. 331
Negoiu, D., nr. 12, p. 969
Nemeș, A., nr. 8, p. 617
Nicolae, A., nr. 8, p. 592
Nicolau, M., nr. 6, p. 409
Nicolova, R., nr. 5, p. 321
Nicolescu, A., nr. 7, p. 512
Niculescu, G., nr. 4, p. 241
Niculescu, I., nr. 5, p. 369
Nuțiu, R., nr. 11, p. 916

O

Obogeanu, M., nr. 7, p. 507
Olteanu, M., nr. 8, p. 597
Oltenașu, M., nr. 5, p. 374; nr. 10, p. 836
Onaca, I., nr. 11, p. 888
Onițiu, L., nr. 6, p. 436
Oprea, Fl., nr. 3, p. 167
Oprescu, Cr., nr. 4, p. 295

P

Panait, N., nr. 3, p. 167
Panovici, I., nr. 3, p. 216
Pascalide, R., nr. 8, p. 647
Pănculescu, P., nr. 5, p. 325
Părăușeanu, V., nr. 1, p. 39; nr. 4, p. 253; nr. 8, p. 641
Pătroescu, C., nr. 6, p. 468
Pece, Șt., nr. 1, p. 3
Perțe, E., nr. 8, p. 606
Petrea, P. nr. 6, p. 468
Petrescu, M. R., nr. 3, p. 173
Petrescu, V., nr. 10, p. 802
Petrilă, C., nr. 11, p. 880
Petruc, F., nr. 8, p. 639; nr. 12, p. 991
Petrovici, P., nr. 3, p. 201
Pleșu, V., nr. 12, p. 995
Pop, C. S., nr. 1, p. 44; nr. 10, p. 818
Popa, Gh., nr. 1, p. 23; nr. 3, p. 184;
Popa, Gr., nr. 8, p. 635
Popa, M. V., nr. 9, p. 696
Popescu, Al., nr. 7, p. 558
Popescu, E., nr. 3, p. 195; nr. 8, p. 630; nr. 11, p. 909
Popescu, I., nr. 8, p. 647
Popescu-Pogrion, N., nr. 8, p. 630
Popescu, P., nr. 9, p. 677
Popescu, R., nr. 1, p. 31
Popescu, S., nr. 4, p. 299
Popescu, V., nr. 9, p. 696
Popovici-Jr., P., nr. 12, p. 973

R

Radcenco, V., nr. 11, p. 904
Radovici, O., nr. 6, p. 454; nr. 9, p. 696
Rădulescu, T., nr. 6, p. 416
Răzeșu, V., nr. 5, p. 353
Rizescu, C., nr. 6, p. 479; nr. 8, p. 652; nr. 12, p. 1000
Rică, I., nr. 9, p. 74
Rodeanu, I. T., nr. 1, p. 11
Roman, E., nr. 7, p. 545; nr. 8, p. 625
Rusu, A., nr. 6, p. 431; nr. 12, p. 955
Russu, R., nr. 1, p. 27; nr. 10, p. 797
Roșca, D., nr. 4, p. 261
Rutkowski, H., nr. 6, p. 471

S

Sasu, S., nr. 9, p. 747
Sava, L., nr. 10, p. 836
Săvulescu, A., nr. 6, p. 418
Schell, H. D., nr. 6, p. 416
Schmidt, L., nr. 4, p. 293
Schwartz, I., nr. 11, p. 868
Scolnic, L., nr. 6, p. 416
Serper, A., nr. 5, p. 325
Siminiceanu, I., nr. 10, p. 785; nr. 11, p. 880
Simion, C., nr. 12, p. 998
Simiti, I., nr. 11, p. 868
Sîrbu, S., nr. 11, p. 928; nr. 12, p. 1003
Smigelschi, T., nr. 5, p. 364
Soare, A., nr. 6, p. 463; nr. 10, p. 834
Soare, T., nr. 7, p. 558
Solacolu, C., nr. 5, p. 327; nr. 9, p. 689
Solacolu, I., nr. 5, p. 327; nr. 6, p. 454; nr 9, p. 689; nr. 11, p. 888
Stănescu, G., nr. 6, p. 463; nr. 10, p. 834
Străjescu, M., nr. 8, p. 606
Suciu, I., nr. 4, p. 253; nr. 8, p. 641
Szentgyörgyi, P., nr. 10, p. 792

Ș

Șandru, D., nr. 2, p. 97
Șerban, Gh., nr. 3, p. 159; nr. 7, p. 497
Șerban, Ș., nr. 2, p. 97; nr. 9, p. 97; nr. 9, p. 677; nr. 12, p. 955
Șerbănescu, A., nr. 6, p. 475; nr. 9, p. 736
Șerbescu, C., nr. 5, p. 353
Ștefan, Il., nr. 5, p. 390
Șternberg, S., nr. 10, p. 802

T

Tărăbășeanu-Mihăilă, C., nr. 4, p. 257; nr. 6, p. 424
Teodorescu, Gr., nr. 3, p. 222; nr. 5, p. 386
Teodorescu, N., nr. 7, p. 560
Tincu, L., nr. 6, p. 473
Tiutiu, Fl., nr. 6, p. 479; nr. 8, p. 652
Toader, M., nr. 1, p. 41; nr. 4, p. 247
Todor, D. N., nr. 10, p. 822
Toma, O., nr. 5, p. 382; nr. 7, p. 555
Tomescu, M., nr. 4, p. 253; nr. 8, p. 64
Tomi, B., nr. 8, p. 639
Tomuș, R., nr. 3, p. 220
Tnambouze, I., nr. 5, p. 321
Tufan, C., nr. 5, p. 353
Turtoi, D., nr. 6, p. 427; nr. 7, p. 523
Tutoveanu, M., nr. 3, p. 155

U

Urseanu, F., nr. 3, p. 165; nr. 7, p. 517; nr. 9, p. 683
Ungurenașu, T., nr. 11, p. 926
Ursache, M., nr. 10, p. 813
Unterman, H. W, nr. 4, p. 301; nr. 7, p. 551

V

Várhelyi, Cs., nr. 10, p. 826
Varlam, V., nr. 4, p. 261
Vasilescu, V., nr. 4, p. 295
Vasiliu, Fl., nr. 3, p. 195
Vasiliu, G., nr. 6, p. 413
Vasiliu, R., nr. 2, p. 111
Vasiliu, V., nr. 8, p. 630
Vass, C., nr. 6, p. 454
Văiteanu, D., nr. 12, p. 973
Vărzaru, A., nr. 12, p. 1001
Văsaru, Gh., nr. 8, p. 603
Velea, I., nr. 9, p. 673
Vintilă, R., nr. 7, p. 517
Vîlceanu, R., nr. 3, p. 153

Z

Zaharescu, M., nr. 11, p. 888
Zeana, Al., nr. 1, p. 31
Zeh, Heidi, nr. 5, p. 371
Zintz, U., nr. 6, p. 409
Zuda, A., nr. 3, p. 195

W

Wakeman, R. I., nr. 1, p. 19
Weidenbächer, E., nr. 12, p. 955
Weissbuch, S., nr. 4, p. 301; nr. 7, p. 551
Woinaroschy, Alex., nr. 5, p. 344

Index alfabetic de materii şi noţiuni

A

Absorbţie electronică — spectre de 9,737
Absorbţie în două trepte — spălarea gazelor 8,659(1)
Acenaftenfosfonaţi — caracteristici 3,153 (1)
Acetaldehida — oxidare cu aer 5,396 (6)
Acetat de vinil — brevet copolimeri 4,248
— nou procedeu din etilenă 6,483 (3)
— producţie şi utilizări 5,401
Achema — întîlnire europeană 1973 5,326
Acetilenă — alchilare cu 7,507
— hidrogenare catalitică a fracţiei de piroliză 10,775
Acetonă — determinare din amestec 3,216
Acetonitril 4,247
Acetoxiprogesteronă — steroid 8,650
Acid 1-acenaftenfosforic — sinteza 3,153
Acid acetic — prin carboxilare metanol 11,875
— procedee la 4,310
— sinteză 5,396 (6)
Acid acrilic — procedee la 4,311
Acid *p*-aminobenzoic — nonreactiv cromatografic 5,390
Acid azotic — un nou catalizator 8,660 (4)
— progrese în 4,308
Acid benzoil benzoic — determinarea polarografică 8,647
Acid clorhidric — recuperare clor din 6,487
— recuperare 8,660 (5)
Acid dibenz *p*-dioxin-l-carboxilic 6,414
Acid ditioglicolic — dozare în amestec 11,916
Acid fluoroboric — producţie 4,305 (3)
Acid fosforic — brevet protecţie anticorosivă reactoare 9,707
— proc. semihidrat 1,50 (4)
Acid izonicotinic — procedeu continuu 1,50 (3)
Acid 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic — derivaţi 5,325
Acid sulfuric diluat — procedeu Kemisa Oy. 8,661 (8)
Acid sulfuric — din soluţii de sulfat de amoniu 6,485
— fabrică de sulf în R.F.G. 7,575
— rezidual. Acţiune corosivă 9,693
Acid tereftalic — optimizarea parametrilor principali 8,588
— în concurenţă cu DMT 5,397
Acid tetraclorogalic — reacţie cu Victoria reinblau B.O. 9,740
Acid tioglicolic — dozare în amestec 11,916
Acizi graşi — prin oxidare *n*-eicosan 4,249
Acrilat de etil — modele matematice la sinteză 6,409
Acrilonitril — sinteza 4,247
— un nou catalizator 7,570 (1)
Activitatea catalitică — metode de măsură 7,512
Acţiune oxidant — reducătoare — azotat de amoniu 1,15
Adip — procedeu eliminare H_2S şi CO_2 9,762
Aditiv — antioxidant-brevet 7,550
Aditivi pentru benzine 6,488
Adsorbţia inhibitorilor de coroziune 7,546
Africa — disponibilitate materii prime 5,398
Agenţi de suprafaţă neionici — în emulsie 8,597
Albastru maxilon G.R.L. — reacţii 9,736
Alcool *n*-butilic-transesterificare metacrilat de metil 8,641
Alcool furfurilic — efectul în băi galvanice 7,539
Alcool izopropilic—determinare din amestec 3,216
— influenţa la oxidare benzen 10,771
— sinteză 5,399
Alchilare — hidrocarburi metilaromatice cu acetilenă 7,507
— benzen 9,673
Alchil-aril-sulfonat de sodiu — amestec sinergetic cu alchil-sulfat de sodiu 9,673
Alchil-sulfat de sodiu-amestec sinergetic cu alchil-aril-sulfonat de sodiu 9,673
Alfa-nitronaftalină — purificare 12, 998
Alfa-olefine-ultrapure 1,52 (9)
Alimentaţie — probleme de 5,397
Alkazid — procedeu — absorbţie-selectivă 9,762
H_2S şi CO_2
Aluminiu eloxat — coroziunea de contact 4,290
Aluminiu — determinare 5,369
— obţinere. Procedeul Alcoa 8,659 (2)
— recuperare din fragmente de cablu 8,660 (6)
— zguri alcaline analiză 1,78
Alumină — fibre rezistente la căldură 7,570 (5)
— transformări hidrotermale 6,431
Amine alifatice — determinare gaz-cromatografică 1,41
11-Aminonafto (2,3-e) acridan-5, 8, 14-triona-cloracetilare 7,517
2-Amino-6-(β-hidroxietilsulfonil) benztiazol sinteza şi derivaţi 6,424
4-(4-aminofenilazo)-1-fenil-3-metil-pirazol-5-ona-reactiv pentru SO_2 8,643
Amoniac — gaz brut pentru sinteza 11,880
— lungimea straturilor de catalizatori 7,519
— producţie mondială 4,308
— instalaţii de 9,759
Amoxidare — propena la acrilonitril 9,677
Am reţinut pentru dvs.: 1,53—59; 2,139—146; 3,228—232; 4,308—315; 5,397—403; 6,487—490; 7,573—578; 8,663—668; 9,758—763; 10,847—854; 11,934—941; 12, 1009
Analiza conformaţională cu RMN 11,861
Analiza dispersională 6,411; 8,609
Analiza prin regresie 11, 898
Analiza termică (minerale) — recenzie 1,14
Analize de egalizare la CSH 9,750
Anestezina — un nou reactiv cromatografic 5,390
Anhidrida ftalică 8,664
Anhidrida maleică — obţinere 1,50 (2)
Antibiotice — metode fizico-chimice. Analiză 4,301
— metode microbiologice automate 7,551
Antidăunători — tendinţe 2,139
— documentare 3,236; 9,767; 11, 947
Antrachinon — acridonic — colorant 3,165
Antrachinonă — obţinere din stiren 9,756 (6)
Antrachinonic — brevet colorant albastru 5,391
Anvelope cu cord radial 1,51 (7)
Apa de mare — desalinare 1,14 (1)
Apă dulce — din mare. Simpozion Londra 1973 3,188
Ape — expoziţia de gospodărire din Suedia 7,505
Ape industriale — determinare azotiţi 12, 1001
— eficienţa inhibitorilor anorganici 9,696
Ape purificate — Envitec 73 9,688
Ape reziduale — reducerea solidelor în suspensie 3,225 (5)
— cu cianuri 4,307 (10)
— extracţie cu solvenţi 9,755 (5)
— documentare 1,64; 3,237; 9,767;
— recuperare cromat 8,659 (3)
— epurare biologică 1,31
Aplichem — Congres 1973 5,385; 8,629
Argint — purificare clorura de 6,466
5-aril- 2 amino-1, 3, 4, -oxadiazoli-bazicitate 11,868
Aromatizare benzine — brevet catalizator 8,619
Artan — intermediar la obţinere 3,222
Aspafort — medicament hepatic 7,544
Astrazon B — reacţie cu Tl (III) 6,475
Astrazon Rosa FG — reacţie cu Au (III) 6,468
Aur (III) — reacţie cu Astrazon Rosa Fg 6,468
Azomureş — realizări 1,47
Azotat de amoniu — acţiune oxidant-reducătoare 1,15
— neaglomerabil 3,225 (4)
— de 99,5% 7,544
Azotat bazic de bismut — purificare 6,427
Azotat de bismut-brevet obţinere 9,685
Azotaţi — ca inhibitori de coroziune 8,627
Azotiţi — determinare cromatografică 12, 1001

B

Bacterii feruginoase Siderocapsa 3,201
Balanţa legăturilor tehnico-productive 4,269
Balanţe de capacităţi 4,267
Banfield — procedeu absorbţie H_2 şi CO_2 9,762
Bauxite — nămolul roşu din ··· 3,167
Băi galvanice — efectul furfurolului 7,539
Benzen — brevet aromatizare 8,619
— detectarea cumulării 1,44

— oxidare la fenol 10,771
— resurse şi utilizări 5,400
Benzoat de potasiu — disproporţionare 8,588
Benzofenonazina — descompunere termică 12, 959
N- β — benzoiletil-piperidină-caracteristici spectrale 3,222
Bicarbonat de sodiu cristalin-brevet 9,688
Bi-gaz — procedeu gaz sintetic 9,761
Bilanţ şi perspective — industria chimică 1,1
Biochimie — Congres iulie 1972 — Suedia 3,188
Biocizi — compatibilitate cu inhibitori 3,201
Biodeterminare — automatizată a antibioticelor 7,551
Bioingineria 3,228
Bioluminiscenţa — pentru detectoare 4,306 (6)
Bioxid de siliciu — dozare în soluţii de silicat de sodiu 8,639
— dozare 12, 995
Bioxid de sulf — determinare în aer 11, 912
— atmosferic, reactiv 4 (4-aminofenilazo)-1-fenil-3-metil-pirazol-5-ona 8,643
Biosinteza — sterolului 5,394
Bismut — azotat bazic de 6,427
Boehmit 6,433
Brevete de invenţie 4,248,251; 5,352,389; 6,467; 7,526,550, 557, 572, 8,619, 642;
9,685, 688, 707, 722, 4bis 10, 783, 796, 801, 821, 840;
Britton — Robinson — soluţie tampon 8,635
Bromacenaften 3,154
Bromhidrat de scopolamină — calitatea 12, 1000
— la sinteza scobutil 10, 784
Bromindat şi bromtalat 9,736
Bromtalatul de albastru-Victoria — studiu spectrofotometric 1,84
Bromură de *n*-butil-scopolamoniu-sinteza 10, 784
Bromurile metalelor alcaline-compresibilitatea soluţiilor apoase 6,436
Buscopan — sinteza 10, 784
n-butene — de hidrogenare 3,159
n-butil-scopolamoniu — bromura 10, 784

C

Calculator electronic la etilenă 8,600
Cancer — diagnosticare cu REP 1,52 (8)
— pulmonar datorită poluării 4,306 (8)
Capacitate de producţie — aplicare nomograme, 6,446
Caprolactama — procedeul DSM 7,571 (6)
— noi procedee 4,312
Capsule medicamentoase — stabilitate 8,652
Carbonat de bariu — din $BaCl_2$ 8,605
Carbonat de ciclohexilamină — sinteza 2,93
Carbonat de sodiu dens-brevet 5,352
Carboxilare — metanol la acid acetic 4,311; 11, 875
— olefine 4,312
Carl Zeiss-Opton — expoziţie Bucureşti 1,49
Cărbuni — procedeu pentru gazeificare 6,483 (2)
Cartuş, filtrant polivalent-protecţia căilor respiratorii 5,364
Catalizator alumino-silicatla disproporţionare toluen 7,503
Catalizator — reformare şi aromatizare, brevet 8,619
Cataliză — cercetări comune S.U.A., U.R.S.S. 9,755 (4)
— măsurarea activităţii 7,512
Catalizatori — analiza prin spectrofotometrie de absorbţie atomică 7,555
— lungimea straturilor la sinteza NH_3 7,519
— de platină — alumosilice (hidrogenare) 5,321
— studiu spectrometric 12, 963
— tip sită moleculară 1,27
— de tipul Cr_2O_3—Fe_2O_3—ZnO—dehidrogenarea *n*-butenelor 3,159
— uzaţi. Recuperarea nichel 10, 792
— Zeolitici 2,135 (1)
Catarb — procedeu absorbţie H_2S şi CO_2 9,762
Cationiţi puternic acizi 9,713 (3)
Cauciuc poliizoprenic 4,313
Cauciuc sintetic în emulsie — brevet obţinere 6,467
Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranţi şi lacuri 7,544
Cetenura de argint — catalizator oxidare 5,394 (3)
CHEMAK — engineering în R. P. Polonă 1,53
Chemiban — procedeu obţinere H_2SO_4 din soluţii reziduale acide de $(NH_4)_2SO_4$ 6,485 (5)
Chemoelectronică — note 9,757
Chimie analitică 1,65—88; 3,205—224; 4,295—304; 5,369—393; 6,463—482; 7,551—569; 8,635—654; 9,732—754; 10, 822—840; 11, 912—928; 12, 991
Chimie analitică-documentare 3,237; 5,407; 6,496; 7,584; 9,768; 10, 859; 11, 947
Chimie anorganică-documentare 1,62; 2,149; 3,234; 4,318; 5,405; 6,492; 7,582; 9,765; 10, 857; 12, 1016
Chimie fizică — probleme recenzie 1,10
Chimie fizică, cinetică, cataliză (documentare) 1,60; 2,147; 3,233; 4,316; 5,404; 6,491; 7,579; 8,668; 9,764; 10, 855 11, 943 12, 1016
Chimie organică-documentare 1,63; 2,150; 3,235; 4,318; 5,406; 6,493; 7,583; 8,671; 9,766; 10, 858; 11, 945, 12, 1017
Chimia poloneză la Tîrgul de la Poznan 5,343
Cianuri — din săruri reziduale 4,307 (10); 9,755 (1)
Cibernetică — aplicaţii 8,658
Ciclohexilamină — sinteză 2,93
cis-butena-2 — hidrogenare 5,321
Ciuruirea prin alunecare 2,125
— site din ţesătură 9,723
Clor — recuperare din HCl rezidual 6,483 (2)
— tub detector pentru 9,1 bis
Clor activ — în clorura de var 1,11
Cloracetilarea — 11 aminonaftoacriden-trionei 7,517
Clorhidrat de N-β-benzoiletil — piperidină caracteristici spectrale 3,222
Clormetilări 4,258
Clorometildibenz—*p*—dioxin 6,415
Clorura de argint — purificare 6,466
Clorura de var — conţinut cloractiv 1,11
Clorura de vinil 7,573
— comportarea catalizatorului la fabricare 2,113
Cloruri alcaline — electroliza 2,111
Codeină — determinare diferite metode 7,558
— determinarea polarografică 4,299
Coeficienţi fenomenologici — calculul lor 8,614
Colaborarea polono-româno în industria chimică 9,731
Colorant albastru antrachinonic brevet obţinere 5,391
— de dispersie 6,418
Colorant astrazon B-reacţie cu Tl (III) 6,475
Colorant astrazon Rosa F g-reacţie cu Au. (III) 6,468
Colorant cationic — pentru fibre PNA 7,517
— structură antrachinonacridonică 3,165
Coloranţi-documentare 2,151; 3,236; 6,494; 7,584
Coloranţi bazici—reacţie de culoare cu Tl (III) 7,565
Coloranţi de dispersie-Di-(monoclormetil)-naftoxidina 4,257
Colorom — 33 noi produse 8,646
Colorom Codlea — coloranţi cianurici 7,531
Combinaţii coordinative — compuşi clatraţi 5,327; 9,689
Combinatul chimic Făgăraş — condiţionare azotat de amoniu 7,531
— realizări 1,47
Combinatul chimic T. Măgurele — peste parametrii proiectaţi 8,600
Combinatul chimic Victoria-Vionit CS-3 7,531
Combinatul îngrăşăminte chimice—Piatra Neamţ-
— azotat de amoniu 7,544
— realizări 1,47
Combinatul petrochimic Borzeşti-latex polibutadienic 7,531
— realizări 1,47
Combinatul petrochimic Ploieşti — realizări 1,47
Complecşi oxomolibdenici-comportare termoanalitică 11, 923
Complecşi tiocianato-cronici — în analitică 7,558 10, 826
Compresibilitatea — soluţiilor apoase 6,436
Compuşi clatraţi — în combinaţii de tipul M $(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4Ar$ 5,327; 9,689
Compuşi intermetalici — depozitarea şi purificarea hidrogenului 3,225 (1)
Concentrat cupros—acţiunea azotatului de amoniu asupra··· 1,15
Cord — brevet latex impregnare 6,462
Coroziune — acţiunea H_2SO_4 rezidual cu substanţe organice 9,693
— documentare 2,149; 5,405; 6,492; 9,767; 10, 856; 12, 1018
— factori structurali la 10, 813
— inhibitori pasivatori 8,625
— inhibitori în soluţii de H_2SO_4 şi HCl 1,35
— modelarea procesului de oxidare 5,358
— oţeluri inoxidabile 3,195
— piatra de ciment 8,620
— Zircoloy — 2 în apă 11, 909

Coroziune de contact — aluminiu eloxat 4,290
Coroziune microbiologică — recenzie 1,14
Coroziune pitting — efectul unor anioni. Oţel inoxidabil 18/10 7,535
Coroziune sub sarcină — oţeluri inoxidabile austenitice 8,630
Coroziune sub tensiune — construcţii metalice 5,353
Cosmetice, parfumuri — documentare 2,151;
Cracare termică — modele matematice 5,344
— polimeri 9,755 (3)
Crisoidină — constante de ionizare 3,212
Cromaţi — ca inhibitori de coroziune 8,626
Cromat de sodiu — recuperare din ape reziduale 8,659 (3)
Cromatograf — în fază gazoasă GCHF 5,371
— de gaze cu programare 12, 1003
Cromatografie — cu celule substituire 11, 926
— în fază de vapori-produşi de transesterificare a metacrilatului de metil 8,641
— de gaze Simpozion sept. 1974 9,676
— pe hîrtie — azotiţi 12, 1001
— identificare novocaină 5,390
— în strat subţire — identificare cationi 3,220
— în strat subţire — puritatea steroizilor 9,753
— în strat subţire — separarea şi identificarea steroizilor 8,648
Cromatogramă pe hîrtie — colorant antrachinonic 6,422
Cronica 1,49; 2,92; 3,183; 188; 5,326,363,385,391; 7,505; 8,591, 629, 655; 9,686; 10, 789; 11, 897, 942; 12, 966
Cuantovac A R L 9,744
Cuaternarizare — cu piridină 7,518
p- Cumilfenol — grad de etoxilare 1,39
Cuprare — lucioase pe bază de pirofosfat — influenţă *p*H 6,454
Cupru — obţinut din sulfuri 7,570 (4)
— recuperare din cabluri 8,660 (6)
Cuve de granulare 4,261

D

Daction CS-6P — răşină schimbătoare de ioni 9,711
Dannielson-de Beer — Amestec fondant tip 9,743
Dănăilă Negoiţă — aniversare 5,392
Debitmetru — digital 5,394 (1)
D.D.I. — papaverina 5,386
D D T — izomeri p,p'-3,205
Decapare hidraulică nepoluantă 7,571 (7)
Decatox — procedeu Recuperarea oxizilor de azot 5,395
Dehidrogenare — a *n*-butenelor 3,159
Delitaj — metoda corelaţiei la 10, 828
Desalinare — apa de mare 2,141
Detector — pentru clor 9,1 bis
Detergent biodegradabil—alchil—aril—sulfonat de sodiu 9,673
Detergenţi, săpun-documentare 2,152;
Detonante — analiză substanţe 6,471
D G A — deglicolamina la absorbţia H_2S şi CO_2 9,762
Dialchilditiofosfaţi — spectre 5,378
Dibenz—*p*—dioxin — derivaţi-1 -mono—substituiţi 6,413
2,3-diclorpropilenă-1-stabilizare 4,241
Diclorura de 1,4-bis (*p*-trimetilamoniu-fenilamine) antrachinonă — sinteza — 6,416
Diesteri ai acidului tereftalic 1,3
Difenilamina — brevet purificare 4,251
Difenilsulfonil-tiosemicarbazide—capacitate complexantă 7,560
1,8-dihidroxi-4,5-dinitroantrachinona — derivaţi de 6,418
Diiodura de 1,4-bis-(*p*-trimetilamoniu-fenil-amino) antrachinona-sinteza 6,416
Dimetiltereftalat — transesterificare-1,3
Di- (monoclormetil)-naftoxidina-sinteza 4,257
2,4-dinitro-6-sec-butilfenil acetat-spectrofotometrie în I.R. 10, 834 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol-determinare spectrofotometrică 10, 834; 3,5 — dinitro-*o*-toluamida — spectrometrie în I.R. 4,295
Dipicrilamină — recuperare K din apa de mare 6,484 (4)
Disproporţionare — benzoat de potasiu 8,588
— toluen 7,496
D M S O — dimetil-sulfoxid 8,593
D M T — dimetiltereftalat—pentru poliesterice 5,398
D N C — 4,5-dinitrocrisazina 6,418
D N O T — 3,5-dinitro-*o*—toluamida 4,295
Documentare 1,60—64; 2,147—152; 3,233—237; 4,316—320; 5, 404—408; 6,491—496; 7,579—584; 8,669—672; 9,764—768; 10, 855—860; 11, 943—948; 12, 1016—1019
n-dodecan — oxidare 1,7
Dodecenă — oxidare 1,91
D S M — procedeu caprolactama 7,571 (6)
Duplitox — izomeri γ-HCH şi *p,p'*-DDT 3,205

E

Echilibre de disociere — clatraţi 5,327
Echilibre de fază — Tehnica de stabilire 4,306 (9)
Echilibre lichid — vapori — consfătuire — Ploieşti 8,591
Economie — documentare 2,151; 10, 860; 11, 948;
n-eicosan — oxidare 4,249
Electroliţi topiţi — număr de transport 10, 802
Electroliza clorurilor alcaline cu electrozi de titan 2,111
Electrozi de Ti-PbO_2 — electroliza clorurilor alcaline 2,111
E M P — propulsie electromoleculară — note 9,757
Emulsii stabilizate — temperatura de inversare a fazelor 8,597
Energetice — noi surse 1,51 (6)
Energie — consum în creştere 8,666
Entex — metoxiclor 4,305 (5)
Envitec 73 — protecţia mediului 9,687
Epurare biologică-ape reziduale 1,31
Eter izopropilic — determinare din amestec 3,216
Etilenă — calculator electronic de 8,600
— obţinerea prin piroliza benzinelor. Modelare matematică 7,527
Etinilestradiol — steroid 8,650
Etoxilare — determinare spectrofotometrică 1,39
Expoziţii, tîrguri 1,49; 5,343; 7,505, 511; 9,687; 10, 789 11, 897; 942
Extract total de ochi-brevet 9,722
Extracţie cu solvenţi-ape reziduale 9,755 (5)

F

Fabrica chimică Rîşnov — brevet copolimeri AV 4,248
Fabrica de antibiotice-Iaşi — realizări 1,48
— titular brevete 7,526; 557
Fenilacetil-4-metil-tiosemicarbazidă 3,156
Fenilhidrazone 3,163
Fenil-mercaptobutiric — spectrografie I.R. 12, 961
Fenol — oxidare benzen cu adaos alcool izopropilic 10, 771
Ferobacterii — efectul biocidelor 3,203
Fibre bicomponente 2,135 (2)
Fibre poliacrilice — colorant cationic 3,165
Filtrarea în laborator 12, 987
Fluide vîscoelastoplastice—elasticitate 5,335
Fluidizare — în cazul schimbului ionic 9,711
Fluor — problemele valorificării 1,55
Fluorescenţă — spectrometria radiaţiilor X de 9,732
Fluorosolvent — procedeu absorbţie H_2S şi CO_2 9,762
Fluorura de amoniu — de înaltă puritate 3,173
Forfecare — efect asupra fluidului vîscoelasto-plastic 5,335
Formaldehida — studiul purificării 2,97
Formildibenz — *p* — dioxin 6,415
N-formilmorfolina — solvent de extracţie 9,760
Fosfaţi şi polifosfaţi — ca inhibitori de coroziune 8,627
Fosfazen — cauciuc pe bază de fosfonitril 6,486 (8)
Fotocolorimetrie-determinare Al 5,369
Funcţie de distribuţie — picături 1,23
Furfurol — efectul în băi galvanice 7,539

G

GAFQUAT — copolimeri pentru cosmetica părului 9,768
Galben — metanil — constante de ionizare 3,212
Galiu — determinarea clorgalat de Victoria — Reinblau B.O. 9,740
4-galloilpirogalol — reacţie cu molibden (VI) 8,635

Gaz — cromatografie — determinarea aminealifatice 1,41
— microanaliză 5,371
Gaze de ardere — desulfurizate 4,305 (2)
Gaze naturale — aprovizionare cu 4,310
Gaz sintetic — prin hidrogazeificare 9,755 (2)
Grafit — reacţii redox 5,331
— purificat pentru reactoare nucleare 6,485 (7)
Granulare — materiale pulverulente 4,261
Grupul industrial petrochimic — Borzeşti — titular brevet 6,462; 467
Grupul industrial de petrochimie — Piteşti — realizări 1,47
Grupul industrial de chimie — R. Vîlcea — titular brevet 4,248

H

Halogenuri — compresibilitatea soluţiilor apoase 6,436
H C H — izomeri gamma 3,205
Heliu — rafinare cu polimeri 5,395 (5)
Heterocicli — aril-amino-oxadiazoli 11, 868
Hexaclor — ciclo-hexan-izomeri gamma 3,205
Hexaclor-ciclo-pentadiena-proces de sinteză 2,101
Hodrazida acidului dibenz-*p*-dioxin-1-carboxilic 6,415
Hidrazone — tetrasubstituite 3,163
Hidrocarburi aromatice — extracţia lor 9,760
Hidrocarburi metilaromatice-alchilare cu acetilenă 7,507
Hidrogazeificare — gaze sintetice 9,755 (2)
Hidrogen — marcare izotopică 9,708
Hidrogen electrolitic — brevet purificare 4,248
Hidrometalurgie — cu clorură ferică 8,665
Hidroxilaminsulfat — oximă — la caprolactamă 4,312
Hidroximetildibenz-*p*-dioxin 6,414
Hidrură de sodiu şi bor — la recuperarea Hg 3,227
Hîrtie sintetică — în Japonia 4,313
H L B — balanţa hidrofil — lipofile 8,597
H P O — procedeu la caprolactamă 4,312
Hygas — procedeu hidrogenare 9,761
Hytrel — elastomer termoplastic 2,137 (8)

I

I C E N E R G — sesiune oct. 1973 8,638
Ierbicide tiolcarbamice — dozare spectrofotometrică 6,463
Ierbicide triazinice — analiză spectrometrie I R 6,473
I N C H E B A '73 — Bratislava 5,385; 8,655
Industrie anorganică — documentare 1,62; 2,150; 6,493; 8,671; 9,766; 10, 857; 11, 945; 12, 1016
Industria chimică — bilanţ şi perspective 1,1
— cehoslovacă 2,139
— poloneză perspectivă 9,728
— M. Iovu, recenzie 7,516
— stagnare în statele capitaliste 1,57
— în ţările vest-europene 8,663
Industria organică — documentare 1,64; 3,236; 4,320; 5,407; 6,495; 7,583; 8,671; 9,766; 10, 859 11, 946; 12, 1017
Inginerie chimică-documentare 1,61; 2,148; 3,234; 4,317; 5,405; 6,491; 7,581; 8,669; 10, 856 11, 943; 12, 1016
— metode optice în··· 2,117
— procese de transfer 3,189
— în viitor 1,19
Inhibitori anorganici — în sisteme de răcire 9,696
Inhibitori de coroziune 1,35; 3,201
— mecanismul de acţiune. Adsorbţie 7,545
— a apei de răcire — Brevet 9,707
Inhibitori — pasivatori de coroziune 8,625
— „Sintam 58" — acţiune asupra oţelului carbon în sol. acide 6,459
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — titular brevet 7,550
Institutul de cercetări tehnologice pentru prelucrarea ţiţeiului Ploieşti — titular brevet 8,619
Interferometrie — vizualizare prin 2,121
Invenţii şi inovaţii — rolul în introducerea tehnicii noi 3,183
— unităţi fruntaşe 5,363
Ionizare — analiza poluanţilor prin 1,68
Iradiere — comportare Vionit la 5,374
Izopren — procedeul Takeda 4,313
Izopropil alcool 5,399
Izotopi — saturarea unui curent laminar de H_2 9,708

Î

Îngrăşăminte chimice — ţările socialiste 9,758
Îngrăşăminte complexe pe bază de uree 7,570 (2)
Îngrăşăminte — documentare 7,582; 9,767; 10, 857; 12, 1017
— cu fosfor, unele probleme 4,306 (7)

J

Job — constanta de instabilitate după metoda··· 8,645
Jobling — Anglia — expoziţie Bucureşti 1,49

K

Karuloa — azotat de calciu — uree 1,52 (10)
Kel-Chlor — procedeu obţinere Clor din HCl 6,483 (2)
Kemira Oy — procedeu prelucrare H_2SO_4 diluat 8,661 (8)
Koechlinit — $Bi_2O_3.MoO_3$ 9,679
Kriptonaţi radioactivi — în analitică 1,69

L

Laboratoare uzinale — alegerea metodelor de analiză 9,748
LAB S — alchil benzen sulfonat liniar 9,673
Lacuri şi vopsele — documentare 1,64; 5,407; 6,495
Lambert — Bougner — Beer — verificarea legii 8,645
Latex — impregnare cord. Brevet obţinere 6,462
Licensintrog — licenţă în S.U.A. 6,483 (1)
Lichide fiziologice — dozarea magneziului 7,568
Liganzi — teoria cîmpului 7,532
Liganzi ambidentaţi — cianat — tiocianat 9,690
Leipzig — tîrgul de toamnă 1973 7,511
Limita de detecţie la vanadiu 9,748
Linestrenol —steroid 8,650
Lurgi — procedeu gazeificare cărbuni 9,761
Lurgi — Pritchard Zurn — procedeu prelucrare leşii bisulfitice 3,226

M

Magneziu — dozare colorimetrică indirectă 7,568
MAM-N-metilolacrilamida la ignifugare bumbac 2,135 (2)
Marcare izotopică — la hidrogen 9,708
Mase ceramice zirconice 11, 888
Mashpriborintorg URSS — expoziţie 1,49
Materii prime africane 5,398
Materii prime — pentru industria chimică 2,143
Medata A B — Suedia — expoziţie Bucureşti 1,49
Medicament — antibacterian şi desinfectant intestinal — Brevet 7,557
— antituberculos. Brevet 7,572
Medicamente — documentare 1,64; 2,151; 5,406; 6,495; 8,671; 9,767; 10, 859
— prognoză în industria de 7,575
— stabilitate 8,652
Medicina muncii — Consfătuire 2,92
Mercur — recuperare la electroliză 2,136 (5)
— recuperare cu hidrură de bor 3,227
Mestranal — steroid 8,650
Metacrilat de butil — sinteza 4,253
Metacrilat de metil — produşi de transesterificare 8,641
— sinteză 12, 955
Metacrilonitril — sinteza 12, 955
Metale neferoase şi rare-documentare 7,581
Metale nobile — activate, catalizatori 5,395 (3)
Metan — conversie 8,603
— reacţie cu sulful pentru CS_2 2,107
— la sinteza amoniacului 11, 880
Metanol — carbonilare 11, 875
— combustibil modern 3,226 (6)
— explozie în amestec cu aerul 3,226 (7)
— obţinerea gazelor naturale sintetice 8,661 (7)

Metilacetilena — valorificarea amestecului cu propadiena 2,131
Metil — violet — reactiv pentru SO_2 11, 912
Metilparation — capsulat ca insecticid 4,305 (4)
Metode fizice în chimia organică 8,616
Metoxiclor — înlocuitor pentru DDT 4,305 (5)
Metode microbiologice automate — determinare antibiotice 7,551
Microreactor catalitic cu impulsuri 9,677 (1)
Minerale — analiza termică — recenzie 1,14
Minereuri aglomerate — analiză spectrală de emisie 9,743
Minereuri de fier — metode de analiză 9,751
MNT — mononitrotoluamida 4,295
Model matematic — la sinteza acrilatului de etil 6,409
— la sisteme chimice cu recicluri complexe 6,439
Modelare matematică — obținerea etilenei prin piroliza benzinei 7,527
— la scară diferențială 12, 977
— reactoare catalitice 3,178
Modelare — proces de oxidare corosivă 5,358
Modele matematice — cracarea termică 5,344
Model reologic — fluide vîscoplastice 5,338
Molibdați de bismut — catalizatori 9,677
Molibdați — ca inhibitori de coroziune 8,627
Molibden (VI) — reacție cu 4-galloilpirogalol 8,635
MOP — materii organice policiclice-poluare cu 4,306 (8)

N

Naftoxidina — clormetilare 4,257
Nămol roșu — prelucrare electrotehnică 3,167
Neferoase — hidrometalurgic cu $FeCl_3$ 8,665
NFM — N-formilmorfolina 9,760
Negru de fum — caracteristici 6,485 (6)
Nichel — cementare pe fier 9,757
— recuperare din catalizatori 10, 792
Niobiu — recenzie Gmelin 1,26
Nitrobenzen — hidrogenare 1,93
Nitrociclohexan — hidrogenare 1,93
p-Nitrofenol — brevet obținere 7,550
Nitronaftalină — purificare 12, 998
Nivel semnalizator — pentru substanțe vîscoase 4,263
Nobel — premiul în chimie 1972 3,188
Nomogramă — viteză de transport în funcție de granulație 2,126
Nomograme — aplicare la calculul capacității de producție 6,446
Noretinodrel — steroid 8,650
Novocaina — un nou reactiv — cromatografic 5,390

O

Oceanul — sursă de minereuri 6,484 (4)
Ochi — brevet — extract total de 9,722
Olefine liniare — ultrapure 1,52 (9)
α-Olefine — oxidare în fază lichidă 2,7
Optimizare — parametrii proces de obținere a acidului tereftalic 8,588
— pompe de căldură 11, 904
— în producția chimică 4,267
Osmoză inversă — la obținerea apei pure 3,227
Oțel carbon — acțiunea inhibitorilor „Sintam 28" 6,459
Oțel inoxidabil 18/10-efectul unor anioni asupra coroziunii Pitting 7,535
Oțeluri inoxidabile — în mediu apos și temperaturi ridicate 3,195
Oțeluri inoxidabile austenitice — rezistența la coroziune sub sarcină 8,630
Oxidare catalitică — cu vapori de apă a CO 10, 785
Oxid de carbon — oxidare catalitică — 10, 785
Oxid de difenil — obținere fără clor 3,227
Oxid de magneziu — stabilizare poliesteri 2,137 (7)
Oxid de nichel — determinare în catalizatori 10, 838
Oxigen molecular — oxidare *n*-dodecan cu... 1,7
Oxizi de azot — din gaze reziduale 5,395 (4)
— reducere conținut în aer 5,401

P

PAN — piridilazo 2-naftol 3,220
Papaverina — compusul cu reineckat de amoniu 5,386
PAR — piridilazo-2-rezorcinol 3,220
Paracumilfenol etoxilat — determinare spectrofotometrică 1,39
Parafine — schema oxidării 1,7
— tehnice, grafic compoziție 4,250
Paranitrofenol — brevet obținere 7,550
Péclet — criteriul 3,180
Pelox — medicament antireumatic 8,601
Pencap M — metilparation capsulat 4,305 (4)
Penicilina — schema determinării automate 4,302
Pensă electromagnetică de titrare 11, 928
Percloretilenă — brevet obținere 8,642
Pesticide — în capsule 4,305 (4)
— pe plan mondial 8,663
— valori limită în apă 3,225 (2)
Petrochimie — documentare 3,236; 5,407; 6,495;
— instalații gigant în 3,230
*p*H — influența asupra băii de cuprare pe bază de pirofosfat 6,454
Piatră de ciment — coroziune 8,620
Piperidilamida acidului dibenz-*p*-dioxin-1-carboxilic 6,415
Pirazolantrona — derivați N-acilați 9,683
Piridina — determinare în aer 3,207
Piroliza — fracțiuni petroliere 10, 775
Piroliza benzinelor — modelare 7,527
— valorificarea amestecului de propadienă metilacetilenă 2,131
Pitting — coroziune 7,535
Platinat de calciu 8,606
Plumb — Gmelin, recenzie 1,26
PM — amestec propan — propilenă — metilacetilenă de la piroliză 2,131
PNA — colorant pentru fibre 7,517
Polarizare — dispozitiv — trasare curbe 9,693
Polarografie — determinarea acidului benzoilbenzoic 8,647
— determinarea codeinei 4,299
Polcorfarm — instalație de piele sintetică poloneză 9,729
Poliacetali — purificarea formaldehidei 2,97
Policloral — noi procedee 1,51 (5)
Policolor — fruntașă în mișcarea de inovații 5,363
— noi surse de materii prime 7,531
— 16 produse noi 8,600
Poliesteri — stabilizare cu MgO 2,137 (7)
Polietilenă — de densitate mare. Obținere în fază gazoasă 1,50 (1)
Polimeri — deșeuri, cracare termică 9,755 (3)
Polimex — Cekop — SRL — simpozion, mașini și instalații din industria chimică 1,49
R. P. Polonia — industria chimică în... 7,573
— perspective în industria chimică 9,728
Poluanți atmosferici — metode radiometrice de analiză 1,65
Poluare — cercetări nipone 2,136 (4)
— cercetări U.R.S.S, S.U.A 2,140
— combatere 8,664
— combatere în diverse țări 3,231
— ape reziduale documentare 1,64; 3,237; 5,408; 9,768
Poluarea aerului — acțiune asupra cancerului pulmonar 4,306
Pompe de căldură — cu comprimare de vapori 11, 904
Pompe cu piston de presiune înaltă la uree 12, 973
Porțelan cu spodumen 12, 969
PRD — 49 — fibră organică rezistentă 2,137
Presiuni de vapori — la soluții 3,184
Procedeul PAR — retopire în arc de plasmă 6,483 (1)
Procese de transfer — metode optice de investigare 2,117
Produși de ciclizare — semi-și tiosemi-carbazide 3,155
Produși de oxosinteză — epurare ape reziduale 1,31
Progrese în chimie 1,50—52; 2,135—138; 3,225—227; 4,305—307; 5,394—396; 6,483—486; 7,570—572; 8,659—662; 9,755—757; 10, 844; 11, 929; 12, 1009
Proiectare — reactoare catalitice 8,610
Propadienă — metilacetilenă — valorificarea amestecului 2, 131
Propena — amoxidare 9,677
Propilena — catalizator de oxidare 5,394 (3)
Prostaglandina — sinteze 1,52 (10)

Protecţia căilor respiratorii — cartuş filtrant 5,364
Protecţii anticorosive 4,285
Protecţie — anodică 4,287
— prin acoperiri de suprafaţă 4,287
— anticorosivă brevet la reactoare acid fosforic 9,707
Protecţii anticorosive 4,293
Proteine din *n*-parafine-toxicitate 8,665
Proteine vegetale — extragere 7,570 (3)
Purisol — procedeu purificare gaze 9,762
Pye Unicaru — Anglia — expoziţie 1,49

R

Radiochimia — Analiza poluanţilor atmosferici 1,65
Răşni schimbătoare de ioni — iradiate 5,376
— tip Vionit — comportare la iradiere 5,374
Reactoare acid fosforic-brevet protecţie anticorosivă 9,707
Reactoare adiabatice — sinteza S_2C 1,109
Reactoare catalitice în strat fix 3,178; 8,610
Reactoare chimice — modelare matematică 12,
Reacţii redox — pe grafit 5,331
Reactivi puri — purificare prin schimb ionic 7,523
Realizări şi perspective — în industria chimică 1,1
Recenzii 1, 10, 14, 26; 2,124, 130, 134; 3, 194, 211; 4, 260, 289; 5,324, 368, 377; 6; 423, 445; 7, 516; 8, 616, 658; 10, 843; 12, 965
Rectisol-procedeu eliminare H_2S şi CO_2 cu metanol 9,762
Reformare — brevet catalizator 8,619
Reineckat de amoniu — compus cu papaverina 5,386
— spectru I.R. 3,223
R E P — rezonanţă electron-paramagnetică 1,52 (8)
Rezonanţă magnetică nucleară — în chimia organică 11, 861
Romparkin — intermediar la 3,222

S

Sare — al 4-lea simpozion Ohio 1973 3,204
Săruri reziduale — cu cianuri 9,755 (1)
Schimb ionic — la purificarea reactivilor 7,523
— purificarea produselor tehnice 7,523
— studiul fluidizării 9,711
Schimbători de ioni — separare Vitamina B_{12} 11, 871
Schlieren — tehnică de investigare 2,119
Scobutil — sinteza 10, 784
Segregare — curba în cazul sistemului ionic Cu^{2+} — H^+ 9,711
Selexol — procedeu eliminare H_2S şi CO_2 din gaze 9,762
Semi — carbazide 3,155
Semihidrat — la acid fosforic 1,50 (4)
Siderurgie — metode de analiză în laboratoare uzinale 9,748
Silicat de aluminiu — spectroscopie urme 5,382
Silicat de sodiu soluţie — dozare SiO_2 8,639
Sintam — inhibitori de coroziune de tip 1,35
Sintam 58 — inhibitor de coroziune oţel carbon 6,459
Sintofarm — realizări 1,48
— rezultate, inovaţii 5,363
— titular brevet 4,251
Sisteme chimice cu recicluri complexe — modele matematice 6,439
Sisteme de contractare gaz — lichid 4,274
Sisteme disperse solide — transfer 4,277
Sită moleculară — analiză Na, Al, Si 12,
— natura centrilor activi 1,27
Site moleculare — brevet preparare 4,251
— zeolitice 10, 797
Site din tablă cu ochiuri circulare şi pătrate 2,125
Site din ţesătură — ciuruirea prin alunecare 9,723
SNG — gaz natural substituit 4,310
— gaze naturale sintetice din metanol 8,661 (7)
Soda — îmbunătăţirea procedeului Solvay 6,483 (2)
Sodă — calcinată densă — brevet 5,352
Sodă caustică — rezervoare încălzite electric 3,225 (3)
Sodiu — halogenuri Gmelin 5,377
Solubilitatea substanţelor solide în lichide 8,617
Soluţii — punct de fierbere 3,184
Sorbenţi pentru cartuş filtrant 5,366
Sorbţie — săruri topite în zeoliţi 4,264
Sparteină — purificare şi analiză sulfat de 6,479
Spectre de rezonanţă electron-paramagnetică — diagnosticare cancer 1,52 (8)
Spectrofotometrice — Au (III) 6,486
— bromtalat de albastru Victoria 1,84
— determinare bromtalat 9,736
— determinare constante de ionizare 3,213
— determinare galiu 9,740
— determinare SO_2 în aer 8,643
— reacţie molibden 8,635
— reacţii taliu 11, 919
— taliu 7,565
Spectrofotometrie de absorbţie atomică
— determinare de Fe, Zn, Cr, Na 7,555
— dozarea SiO_2 8,639
— analiza silicatului de aluminiu 5,382
Spectrofotometrie de flacără — analiză site moleculare 12, 991
Spectrofotometrie de absorbţie în infraroşu — grade etoxilare 1,39
Spectrofotometria în infraroşu — butil fenoli 10, 834
— determinarea alcool izopropilic, eter izopropilic, acetonă 3,216
— dozare ierbicide 6,463
— ierbicide triazinice 6,473
— izomerigamma — HCH şi *p, p'* — DDT 3,205
Spectrofotometrie în ultraviolet — piridina în aer 3,207
Spectrografie de emisie — zguri şi minereuri aglomerate 9,743
Spectrometrie în infraroşu — determinare 3,5-dinitro-*o*-toluamida 4,295
— studiu catalizatori 12, 963
Spectrometria radiaţiilor X de fluorescenţă 9,732
Spectroscopie de absorbţie în infraroşu — analiza uleiurilor minerale aditive 5,378
Spectroscopie în infraroşu-analize uleiuri 5,378
— determinare centri activi 1,27
— recenzie 1,26
Spectru de absorbţie în infraroşu — acid fenil mercapto-butiric 12, 961
Spodumen — porţelan cu 12, 969
Staniu — recenzie Gmelin 6,423
Stare vibrofluidizată Cilenov — Mihailov 4,278
Stereochimia oximării 8,592
Sterol — biosinteza 5,394 (2)
Steroizi — controlul purităţii 9,753
— separare şi identificare prin cromatografie în strat subţire 8,648
Sticle colorate —absorbţie 7,532
Stilon — întreprindere polonă de fibre chimice 9,729
Stiren — antrachinonă din ... 9,756 (6)
Substanţe detonante — analiză elementară 6,471
Substanţe fitofarmaceutice — documentare 5,406;
Substanţe pure, semiconductoare — documentare 1,62; 2,150; 5,405; 6,492; 7,582; 8,671; 9,766;11, 945, 12, 1017
Substanţe superficial active — documentare 4,319; 12, 1019
Substanţe tensioactive — dozarea urmelor 1,81
Substanţe vîscoase — sistem de semnalizare a nivelului 4,263
Sulf — recuperare din gaze de la Claus 2,135 (3); 4,305 (1)
Sulfat de ceriu — indicator benzen 1,44
Sulfat de nichel — purificare 7,525
Sulfat de sparteină — purificare şi studiu analitic 6,479
Sulfoclorurare anilină — la hidroxietilsulfonil — anilina 6,425
Sulfura de carbon — producere din metan şi sulf 2,107
Suprafaţa de transfer — funcţie de distribuţie 1,23
Syntham — procedeu gazeificare şi metanare 9,761
Ştiri din întreprinderi 7,531, 544; 8,600, 646; 10, 842: 11, 942

T

Takeda — procedeu la izopren 4,313,
Talere granulatoare 4,261
Taliu — reacţii cu coloranţi bazici 11, 919
Taliu (III) — reacţie cu astrazon B 6,475
— reacţie de culoare 7,565
Techirghiol — extract lichid izotonizat din nămol 8,601
Tehnica frigului — recenzie 1,10
Tehnologie chimică — recenzie procese şi aparate 2,130
Temperaturi de fierbere — la soluţii 3,184

Tenside neionice — dozarea urmelor 1,81
Terapia — Cluj — Aspafort 7,544
— Realizări 1,48
Termoanaliza — complecşi oxomolibdenici 11, 923
Termograme — concentrat cupros — sare — azotat de amoniu 1,17
Termoplaste — piese cu pereţi groşi 2,136 (6)
Tetracen — tetrazolil — guanil — tetrazină 6,471
Tetraciclina — schema determinării automate 4,302
Tetraoxan — tetraoximetilena 9,760
Thermex — cu oxid de difenil 3,227
TIF — temperatura de inversie a fazelor emulsii 8,597
Tiolcarbamice — dozare ierbicide 6,463
Tiosemi — carbazide 3,155
o — Tolidina — detector de clor 9,1 bis
Toluen — disproporţionare . Consid . termodinamice şi cinetice 7,497
T O N — Threshold — Odor Number 2,140
Topire zonală — purificarea nitronaftalinei 12, 998
Transesterificare — DMT 1,3
— reacţii catalizate 4,253
Transfer — cu utilizarea vibraţiilor 10, 804
Transportoare — vibratoare 9,717
Trasori izotopici — analiza poluanţilor 1,74
Trasori optici — vizualizare cu 3,189
Triazinice — analiză ierbicide 6,473
Triciclo (7.3.1.$0^{2,7}$) Tridecani — Stereochimia oximării 8,592
Tricloretilenă — brevet obţinere 8,642
Trihexilfenidil — intermediar la fabricarea... 3,222
1,4 bis — (*p*-trimetilamoniufenil-amino) antrachinona 6,416
Tub detector pentru clor 9,1 bis

U

Uleiuri lubrifiante — brevet aditiv 7,550
Uleiuri minerale aditivate — analiza 5,378
Unguent terapeutic — brevet 9,710
Uree — utilizare pompe cu piston de înaltă presiune 12, 973
Uscător cu strat vibrofluidizat 4,283 (16)
Uzina chimică — Borzeşti — titular brevet 8,642
Uzina chimică — Colorom — Codlea — titular brevet 5,391
Uzina de medicamente — Bucureşti — titular brevet 4,251
— răşina Daction 9,711
Uzina de produse sodice Govora — realizări 1,47
Uzina de produse sodice—Ocna Mureş — titular brevet 5,352
Uzina de utilaj chimic — Făgăraş — realizări 1,48

V

Vanadiu — calculul limitei de detecţie 9,747
Vaporizator de probe — pentru cromatograf 5,372
Verde furfurol — reacţii cu taliu 11, 919
Vibraţii — în operaţii de transfer 4,277
— transfer prin utilizare de... 10, 804
Victoria rein blau B.O. — reactiv pentru galiu 9,740
— reacţia cu Tl (III) 7,565
Vionit C S 3 7,531
— răşină schimbătoare de ioni 5,374
Vionit III — iradiere 10, 836
Virazole — nou antiviral 1,52 (10)
Vitamina B_{12} — analiză, purificare 11, 871
— brevet purificare 7,526
Vitamina E — acţiune asupra plămînului 9,757
Vizualizare — ca metodă optică 2,117

W

Woodward şi Hoffman — regula de formare izomeri stereo specifici 3,229

Y

Yoc — Jones — determinare raport de combinare după metoda 8,645

Z

Zeoliţi — site moleculare 10, 797
— volumul cavităţilor 4,264
Zguri — analiza spectrală de emisie 9,743
Zguri alcaline de aluminiu — analiza 1,78
Zircoloy — 2 — coroziune în apă 11, 909
Zirconiu — mase ceramice 11, 888

Autori de cărţi recenzate

Banciu M. 8,616
Constantinescu Ş. 1,14
Cook W. B. 1,26
Dayagi S. (editor) 4,289
Dechema vol. 57 (concasare) 3,194
Gmelin (Sn) 6,423; (Na) 5,377; (Nb) 1,26; (Pb) 1,26
Hopîrtean Elena 5,324
Ionescu A. 1,14
Iovu M. (industrii chimice) 7,516
Jones K. 1,26
Lipaty G. (atlas) 6,445
Liteanu Candid 5,324
Macarovici C. 2,134
Mizil Niculescu Eugeniu 8,658
Moody G. S. 4,260
Noskov A. A. 2,130
Pauling Linus 2,124
Pavlov K. F. 2,130
Pogany I. 8,616
Preda G. 1,14
Romankov P. G. 2,130
Stamatescu Cornel 1,10
Thomas J. D. R. 4,260
Todor N. D. 1,14
Wedling Edgar 1,10

Titlurile cărţilor recenzate

Analytical Emission Spectroscopy 12, 965
Analiza termică a mineralelor 1,14
Atlas of thermoanalytical curves 6,445

Chimie analitică cantitativă. Volumetria 5,324
Chimie anorganică — metale (Macarovici) 2,124
Chimie generală (Pauling) 2,124
Concasare (Dechema) 3,194
Coroziunea microbiologică şi combaterea ei 1,14

Exerciţii şi probleme de procese şi aparate în tehnologia chimică 2,120

Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie: Blei 1,26; Natrium 5,377; Niobium 1,26; Zinn 6,423

Industrii Chimice (M. Iovu) 7,516
Problèmes de Chimie minérale physique. Maîtrise de Chimie et de Chimie physique 1,10
A Programmed introduction to infrared Spectroscopy 1,26
Reviews in analytical Chemistry 4,289
Selective Ion Sensitive Electrodes 4,260
Tehnica frigului 1,10

Autorii brevetelor de invenție recenzate

A

Alboteanu Gheorghe 7,550
Aldescu Stelu 7,550
Ardeleanu Veronica 7,557
Ausländer Desideriu 9,688

B

Bălă Elena 7,550
Barbul Marius Aurel 8,619
Beligrădeanu Angelo Avram 9,685
Bica Vicențiu 7,572
Biriș Lucia 6,467
Bîrea Maria 4,251
Boieșan Valentin 6,467
Borș Alexandru 9,710
Brodman Felicia 5,391
Bunea Petre 9,707

C

Ceacoscki Gheorghe 7,526
Ciupea Constantin 7,550
Coman Oltea 7,526
Crăciun Iulian 4,248
Crișan Teodor 6,462, 467; 9,707

D

Dăbală-Cluj Ioana 9,688
Dăscălescu Aurelian 5,352
Dimitriu Iustin 4,248
Dimitriu Radu 9,710
Dobrescu Dumitru 5,391
Dobrescu Ion 9,707
Dorin Ludmila 9,710
Dragomirescu Theodor 4,251
Dressnandt Gunther 6,462, 467

E

Enescu Longîn 7,557

F

Filip Romulus 4,248
Filoti Traian Mircea 4,251
Florea Eugen 4,248

G

Gagionea Dorin 5,391
Georgescu Carmen 9,707
Georgescu Eugenia 8,619
Ghejan Ioan 8,619
Grigorescu Emanoil 7,557
Grigorescu Marius 7,572
Grigorescu Titus 7,572
Grigoriu Doru Ion 8,619

H

Haș Teodor 8,642
Herșcovici Berta 5,391

I

Ichim Doina 4,248
Ionescu Sabin 7,526
Iordache Gheorghe 7,550

K

Kalmuțki Venera 7,550
Kocsis Teodor 6,462

M

Mareș Elena 9,685
Marion Ion 9,685
Mazăre Teodora 8,619
Mihăilescu Gheorghe 9,710
Mihalache Aurel 7,526
Mitran Paraschiva 6,467
Motogna Alex. 7,572
Munteanu Veniamin, 7,526

N

Nanu Ion 4,248
Neculoiu Ioan 4,248
Nica Ana 6,462
Nițelea Ion 9,710

O

Ocneanu Ion 7,550
Oiță Nicolae 7,557
Orosz Ștefan 7,550

P

Păucescu Stelian 4,251
Peta Chiriac 9,685
Petre Constantin 7,550
Pîrvulescu Ștefan 9,707
Popa Const. 8,642
Popa Grigore 4,248
Popescu Elena Ligia 8,619
Popescu Pietriș Victor 9,707
Popescu Vasile 8,619

R

Rădulescu Gheorghe 7,550
Rizescu Mihai 4,251
Rusu Radu Emil 4,251

S

Sanielevici Hipolit 5,391
Selmiciu Iosif 7,557
Sirchiș Iosif 6,467
Socolescu Grigore 5,352
Stoca Anton 7,550
Stoian Anton 9,685
Șerban Corina 9,688

T

Todereanu Corneliu 4,248

U

Ursescu Evghenia 7,526

V

Vaisbuch Bernard 8,642
Vancea Petre 9,722
Velea Ioan 4,251
Vitan Marin 7,550
Vlăescu Mihail 9,685

Z

Zîrnă Ion 7,550; 8,619

Brevete românești în succesiunea numerică

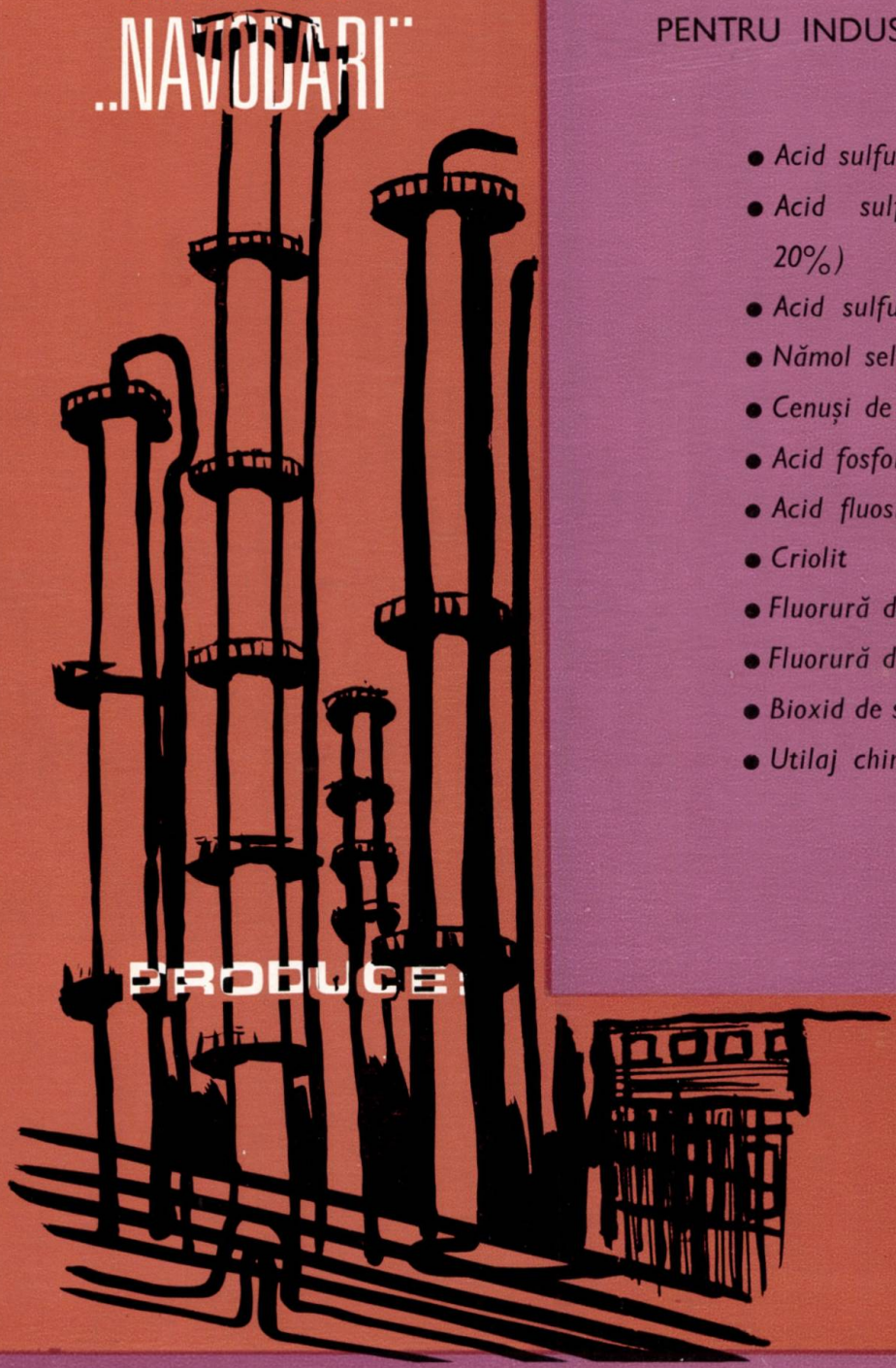
Numărul brevetului	Numărul dosarului OSIM	Clasificarea internațională brevete (CIB)	Clasificarea națională R S R	Clasificarea zecimală CZU	Sursa din Rev. Chimie
1	2	3	4	5	6
52.835	58.504	A 61 K 9/06	30 h 9/04	615.13	9,710
52.871	57.823	C 23 f 15/00	48 d 15/00	620.93	9,707
52.933	61.182	C 23 f 11/08	43 d 11/80	627.94	9,707
53.008	61.180	CO 8 d 3/06	39 c 25/05	678.43	6,467
53.009	61.181	CO 8 d 3/06	39 c 25/05	678.43	6,462
54.024	60.047	CO 1 g 29/00	12 n 29/00	661.871	9,685
54.054	56.880	A 61 K 1/10	30 h 2/04	615.34; 615.12	9,722
54.212	59.848/9	CO 8 f 15/00 CO 8 j 3/14	39 b 22/06 22 l 2	678.7	4,248
54.230	60.995	CO 1 d 7/10	12 l 7/38	661.83	9,688
54.300	59.045	CO 1 b 33/26	12 i 33/26	661.862	4,251
54.338	65.257	C 10 m 1/08; C 10 m 48	23 c 1/01	62.892.8 (0.888)	7,550
54.494	59.891	CO 7 c 17/24	12 o 19/02	661.718	8,642
54.668	61.234	BO 1 j 11/06	12 g 4/01	669	8,619
54.890	63.136	A 61 K 27/00	30 h 2/36	615.45 615.775.4	7,557
54.891	63.355	CO 1 b 1/26	12 i 1/26	661.965	4,248
54.892	63.505	A 61 K 3/00	30 h 2/03	615.779.93	7,572
54.894	65.661	A 61 K 21/02 C 12 d 9/00	30 h 2/03;6 12 d 9/00	577.16	7,526
54.918	64.976	CO 1 d 7/12	12 l 7/12	661.321.23	5,352
54.939	62.677	CO 7 C 79/34	12 q 14/04	547.562.31	7,550
54.940	62.778	CO 7 c 87/54	12 q 1/02	547.551.2	4,251
54.941	64.094	CO 9 b 58	22 b 3/06	668.812.51	5,391

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere; Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 200 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 137/7369/1972

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică», Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

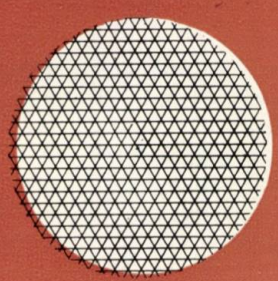
COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE „NAVODARI"



PRODUCE:

PENTRU INDUSTRIE:

- *Acid sulfuric tehnic*
- *Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)*
- *Acid sulfuric reactiv*
- *Namol selenios*
- *Cenuși de pirită cu 52% Fe*
- *Acid fosforic*
- *Acid fluosilicic*
- *Criolit*
- *Fluorură de sodiu*
- *Fluorură de aluminiu tehnică*
- *Bioxid de siliciu coloidal*
- *Utilaj chimic*



PENTRU AGRICULTURĂ:

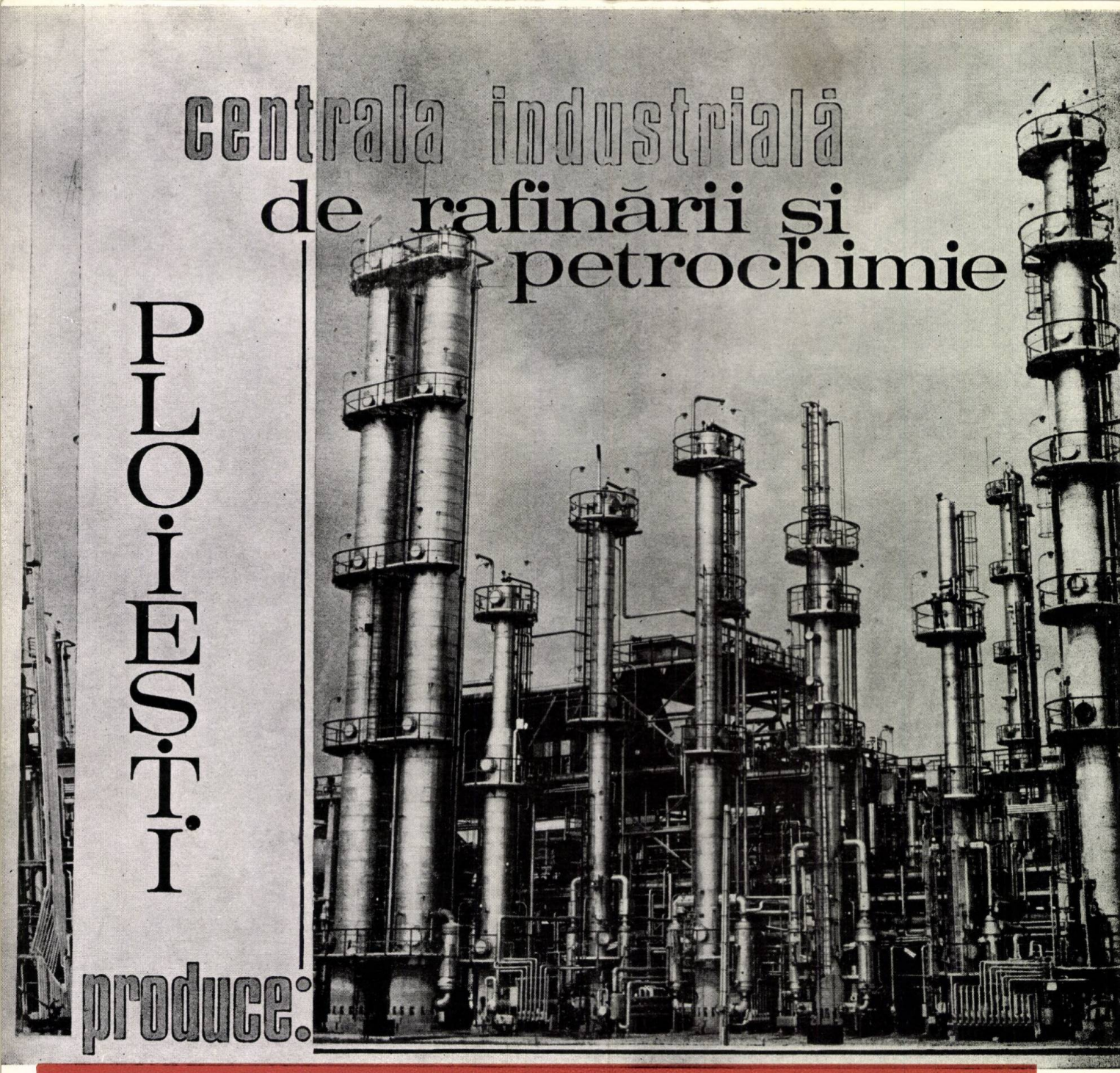
Superfosfat concentrat granulat 42—47% P_2O_5 ★ Superfosfat simplu pulbere 18—20% P_2O_5

Superfosfat simplu granulat 18—20% P_2O_5

SUPERKALIN — FOSFOKALIN — FLUOSIL — FOSFAT FURAJER

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—CRAIOVA

centrala industrială de rafinării și petrochimie



PLOIEȘTI

produce:

PROPILENĂ PENTRU POLIMERIZARE
PROPILENĂ PENTRU SINTEZE ORGANICE
OXID DE ETILENĂ
GLICOLI ȘI POLIGLICOLI
ANHIDRIDĂ FTALICĂ
ANHIDRIDĂ MALEICĂ
FENOL
ACETONĂ
CLORURĂ DE COLINĂ
POLIETILENĂ PENTRU:
- film
- injecție
- corpuri suflate
- uz general

METIL-ETIL-CETONĂ
ETILMERCAPTAN
ACETILENĂ TEHNICĂ
BENZINĂ AUTO COR 75
BENZINĂ AUTO COR 88
BENZINĂ AUTO COR 90
BENZINĂ AUTO COR 92
BENZINĂ AUTO COR 98
BENZEN
TOLUEN

ORTOXILEN
METAXILEN
PARAXILEN
PETROL LAMPANT
COMBUSTIBIL PENTRU TURBOREACTOARE
MOTORINĂ CONG. — 5°C
MOTORINĂ CONG. — 10°C
MOTORINĂ CONG. — 15°C 2 U
ARAGAZ
COCS PETROL
COMBUSTIBIL PENTRU CALORIFER

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE,
COSMETICĂ,
COLORANȚI ȘI LACURI

INTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE

IAȘI — Str. VALEA LUPULUI — Telefon: 1.48.30 ✧ MUNICIPIUL IAȘI

Întreprinderea de antibiotice — Iași, realizează o gamă variată de antibiotice și derivați, vitamine, hormoni, unguente și supozitoare pentru uz uman și uz zooveterinar.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active, — al stabilității lor în timp. Aceasta garantează eficacitatea terapeutică a produselor fabricate. Datorită calităților, medicamentele realizate de Întreprinderea de antibiotice — Iași, sînt apreciate în străinătate, ele fiind exportate în prezent în peste 30 de țări din Europa, America de Sud, Asia etc.

Dintre produsele pentru export, menționăm:

- PENICILINĂ G. (SARE DE POTASIU)
- PENICILINĂ V. (FENOXIMETIL PENICILINA)
- TETRACICLINĂ BAZĂ
- TETRACICLINĂ CLORHIDRAT
- ERITROMICINĂ BAZĂ
- GRIZEOFULVINA
- STREPTOMICINA
- MOLDAMIN
- EFITARD
- TRIPEDIN
- AMPICILIN FLAC. ȘI VRAC
- METICILIN
- OXACILIN FLAC. ȘI VRAC
- ERITROMICINĂ LACTOBIONAT
- SOLVOCILIN I.M. ȘI I.V.
- PROPIONIL ERITROMICINĂ
- ACID AMINOCAPROIC SUBSTANȚĂ

Unguente printre care:

- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT
- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT ȘI HIDROCORTIZON
- DECADERM
- TUMIZON
- FENILBUTAZONĂ
- CORTIZON
- CORNEMIN
- BENTODERM
- HEMORZON ETC.

Supozitoare printre care:

- ACALOR
- AMINOFENAZONĂ
- LIZADON
- NIZOTIN
- ALGOCALMIN ETC.

DEZVOLTAREA PE CARE O CUNOAȘTE ÎNTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE — IAȘI, VA PERMITE ÎMBOGĂȚIREA PALETEI SALE DE PRODUSE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ȘI PETROCHIMIE — PLOIEȘTI

combinatul petrochimic pitesti

MUNICIPIUL PITEȘTI — JUDEȚUL ARGEȘ

acrilonitril

un produs cu înalte calităţi, la nivel mondial, este intens utilizat la fabricarea fibrelor sintetice şi a cauciucului nitrilic

Informaţii detaliate obţineţi la:
COMBINATUL PETROCHIMIC-PITEȘTI
Şos. Giurgiului nr. 127, jud. Argeş
Telefon: 32.049 ● Telex: 018236; 018248
ROMÂNIA

ÎNTREPRINDEREA DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ ȘI UTILAJE SPECIALE

București IV, Bd. Ion Șulea 313
Telefon: 21.49.40 — 21.21.60 ✧ Telex: 011613

Creată în scopul combaterii coroziunii valorifică în prezent o experiență de aproape 20 de ani de activitate în domeniul utilizării materialelor nemetalice în lucrări de protecție, construcții de utilaje, instalații etc.

PRODUCE utilaje, subansamble, instalații și protecții din materiale termoplastice :

- utilaje și instalații tehnologice diverse (rezervoare 1000 l., 2000 l., 3 mc).
- instalații pentru tratarea chimică a apei TISAR tip 1, 2 și 3
- instalații de ventilație din PVC dur
- platforme electroizolante din polistiren antișoc
- robinete de trecere din PVC cu o tijă înclinată
- robinete de trecere din PVC cu tijă dreaptă.

PRODUCE utilaje, instalații și elemente de protecție cu materiale carbografitice :

- schimbătoare de căldură
- pompe centrifugale monoetajate
- robinete cu cap
- ejectoare
- plăci și cărămizi pentru protecții
- corpuri de umplutură (tip Raschig)

PRODUCE organe de închidere protejate cu elastomeri :

- robinete din fontă cu membrană și trecere liberă
- robinete din fontă cu diafragmă și închidere pe punte
- robinete din fontă protejate cu ebonite, acționate pneumatic.

PRODUCE și livrează o gamă largă de materiale pe bază de elastomeri naturali și sintetici (vulcanizabile sau autoreticulabile mai dure), destinate protecțiilor anticorosive pe metal, beton, lemn etc.

PRODUCE materiale peliculogene pentru protecții anticorosive, grunduri și amorse.

Centrala de utilaje automatizări și reparații pentru industria chimică

EXECUTĂ protecții anticorosive prin placări cu plăci din PVC, polietilenă, polistiren, polipropilenă, pe metal, beton și lemn.

EXECUTĂ protecții de utilaje metalice cu folii de plasticuri pe bază de cauciucuri sintetice și naturale rezistente la medii corosive industriale, cum sînt:

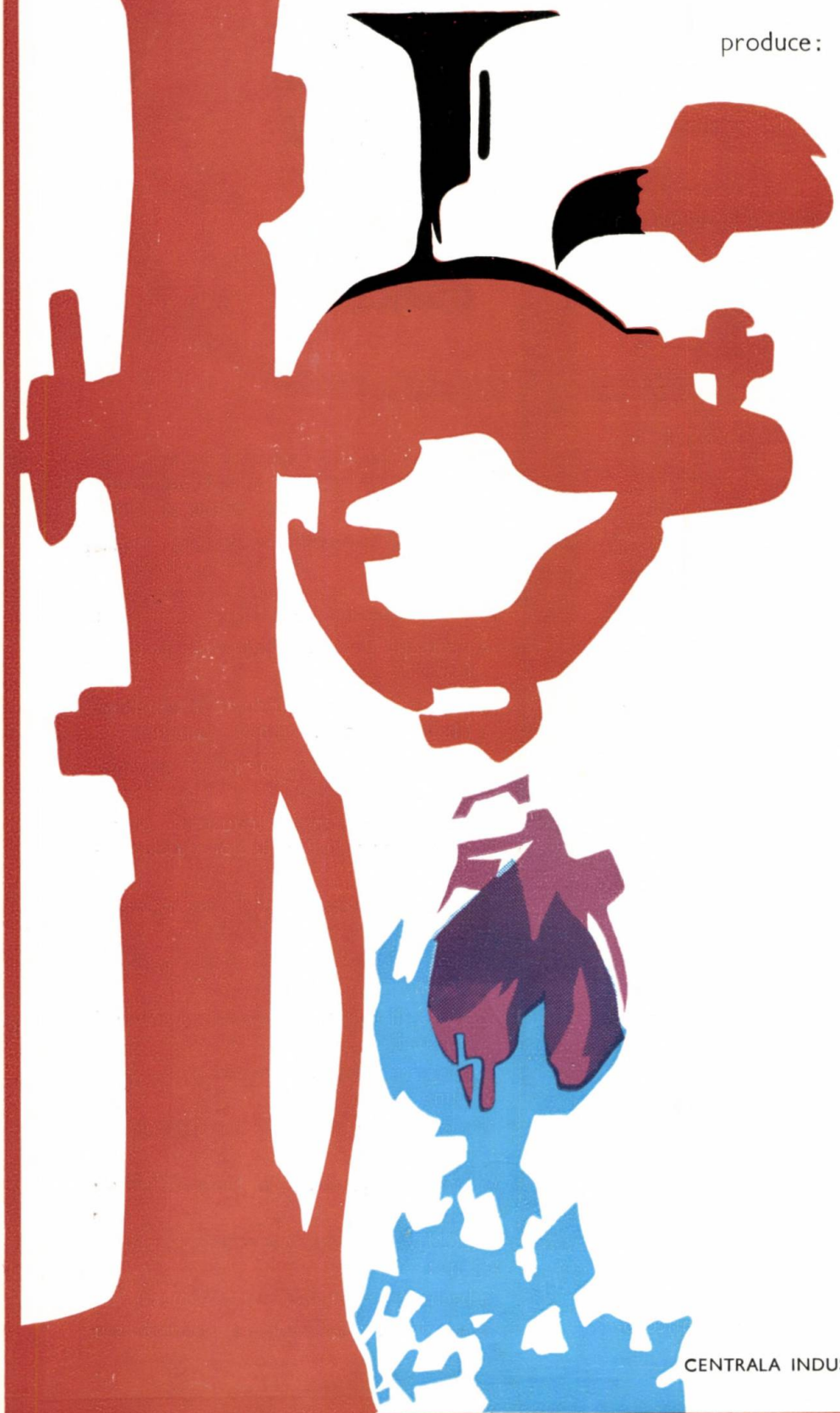
- protecții destinate industriei acidului fosforic
- protecții destinate industriei textilelor (inclusiv pentru cilindri tambur)
- protecții destinate industriei galvanotehnice
- protecții destinate industriei clorosodicelor (inclusiv celulelor de electroliză)
- protecții pentru instalații de tratare și demineralizarea apei
- protecții rezistente la medii acide și alcaline
- protecții rezistente la medii și solvenți organici
- protecții rezistente la eroziune — abraziune
- protecții cu materiale autoreticulabile (nevulcanizate)
- protecții rezistente la temperaturi de regim de + 100°C

EXECUTĂ protecții cu materiale peliculogene :

- bachelitare (armată sau nearmată)
- epoxidare (peliculogenă, armată sau nearmată)

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

COMUNA IȘALNIȚA — JUD. DOLJ



produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min. 99 % vol. oxigen
tip 98 min. 98 % vol. oxigen
tip 97 min. 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min. 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrășământ agricol granulat, conținut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÂNT:

tip — min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46.2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min. 95 %
ACID ACETIC 98,5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ȘI FARMACEUTIC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

FIECARE MONEDĂ ARE DOUĂ FEȚE!

Această maximă este valabilă și pentru activitatea noastră de comerț de import-export Noi nu sîntem numai unicul exportator de produse chimice și farmaceutice din Cehoslovacia, ci efectuăm și importul acestor produse pentru întreaga țară. Această activitate este importantă pentru noi, astfel încît, prezentăm încredere în egală măsură, atît ca beneficiari, cît și ca exportatori.

Avantajele acestei reciprocități de ambele părți, reprezintă baza relațiilor noastre comerciale.

Anul acesta împlinim 25 de ani de activitate în comerțul exterior. Un sfert de veac de muncă și o viață mai bună și mai îmbelșugată pentru toți.

CHEMAPOL

CHEMAPOL AG
Kodanská 46
100 10 PRAHA 10/Cehoslovacia

PUBLICOM

cînd este vorba de monomeri acrilici, gîndiţi-va la Ugilor !

UGILOR ÎN LUME :

AFRICA DE SUD - Carst & Walker Pty Ltd - 130 Commissioner Street, Johannesburg, P.O. Box 5500.
ANGLIA - Kingsley & Keith (Chemicals) Ltd - Suffolk House, George Street - Croydon, CR 9 3 QL.
ARGENTINA - Francolor S.R.L. - Libertad 1325, Buenos Aires.
AUSTRALIA - Brown & Dureau, Ltd - Dureau House, Kavanagh & Ireland Streets. South Melbourne, 3205 Vic., P.O. Box 24 - 38-44 Mountain Street Sydney, 2000 N.S.W., P.O. Box 3894.
AUSTRIA - Donau Chemie Aktiengesellschaft - Am Heumarkt 10 - 1030 Viena, B.P. 30.
BELGIA - Ets V. Marcoux - 4/10 rue du Dobbelenberg, 1130 Bruxelles.
BRAZILIA - Scanbras Industrial e Commercial S.A. - Rua Marquês de Itú, 70 - 10° Andar, Caixa Postal 8178 - Sao Paulo.
DANEMARCA - Kemitura A/S - Römersgade 3, Copenhaga K.
ELVETIA - Sugro A.G. - Sevogelstrasse 21, Basel CH 4002 - Basel Postfach.
FINLANDA - Oy Sokemia AB - Mannerheimintie 9 A, Helsinki 10.
GRECIA - E.G. Rigas S.A. - 32 Marni Street, Atena 102.
ISRAEL - Manfred Gottesmann - 22, Lilienblum Street, Tel-Aviv, P.O. Box 1252.
ITALIA - Ugine Kuhlmann Chimica SpA - Via Cadorna 34 - 20032 Cormano - Milano.
MEXIC - Cia Mexicana Francolor S.A. - Calle San Andres Atoto 100, Naucalpan de Juarez - Edo de Mexico - Mexico, Apartado 659.
NORVEGIA - Finn Alsing As - Dronningensgate 8, Oslo 1, P.O. Box 364.
NOUA ZELANDA - Brown & Dureau Ltd - 14 Heather Street, Parnell, Auckland 1, P.O. Box 2191.
OLANDA - Nefran-Chemie N.V. - Nijenburg 150, Buitenveldert, Amsterdam, P.O. Box 7917.
PORTUGALIA - A.F. Gouveia Lda - Avenida Infante Santo 52-1°, Lisabona, B.P. 3101.
REPUBLICA FEDERALA GERMANIA-Brentag GmbH-Reichsoräsidentenstrasse 21/25-4330, Mülheim/Ruhr-Postfach 010320
SPANIA - Ugimica SA - Torre de Madrid, Princesa 1 - Planta 10 n° 11, Madrid 8.
SUEDIA - Aktiebolaget Trebec - Floragatan 2, S 102 45, Stockholm 5, P.O. Box 5208.
TURCIA - Pabalk Ticaret Limited Sirketi - Mesrutiyet Caddesi n° 99/1 Tarhan Han-Istanbul, P.O. Box 149, Beyoglu.
U.S.A. - Intsel Corp. - 825 Third Avenue, New York 10022 N.Y.
VENEZUELA - Ugine Kuhlmann Quimica Venezolana S.A. - Apartado de Correos, 62463 Chacao - Caracas.
YUGOSLAVIA - Marcel Levecq - 18 rue Volney - 75002 Paris - France.

UGILOR

psycho 73253 N

Pentru a primi o documentaţie gratuită, faceţi o cruce în pătratul din dreptul produsului sau produselor din gama care vă interesează :

- ☐ ACRILONITRIL
- ☐ ACID CIANHIDRIC
- ☐ ACETONA CIANHIDRICĂ
- ☐ METACRILAT DE METIL
- ☐ METACRILAT DE ETIL
- ☐ METACRILAT DE BUTIL
- ☐ METACRILAT DE IZOBUTIL
- ☐ METACRILAT DE HEXIL
- ☐ METACRILAT DE HEPTIL
- ☐ METACRILAT DE ETIL-2 HEXIL
- ☐ METACRILAT DE LAURIL
- ☐ METACRILAT DE STEARIL
- ☐ METACRILAT DE DIMETILAMINOETIL
- ☐ METACRILAT DE ETILENGLICOL
- ☐ MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ☐ DIMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- ☐ ACID METACRILIC
- ☐ ACRILAT DE METIL
- ☐ ACRILAT DE ETIL
- ☐ ACRILAT DE BUTIL
- ☐ ACRILAT DE IZOBUTIL
- ☐ ACRILAT DE HEXIL
- ☐ ACRILAT DE HEPTIL
- ☐ ACRILAT DE ETIL-2 HEXIL
- ☐ ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ☐ ACID ACRILIC
- ☐ ACRILAMIDĂ
- ☐ ACETONITRIL

Intreprinderea : _____

Numele : _____ N-ul _____ Oraşul _____

Strada _____

Telefon _____

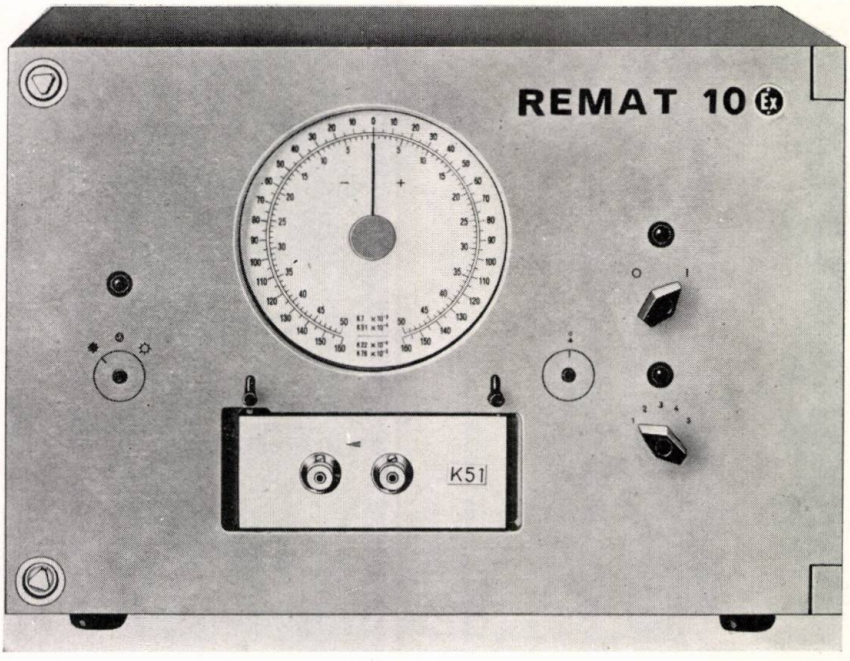
Inapoiaţi acest bon, completat în regulă, agentului din ţara Dvs sau în lipsa acestuia, la adresa : Direction Commerciale Ugilor 5, rue du General-Foy 75366 Paris - Cedex 08 - France Telefon 292.31.00.

PUBLICOM

Mai precis şi mai repede prin REMAT 10

Dacă am pus la punct un Rafractometru diferenţial în flux continuu la care se pot folosi faţă de predecesorul său 2 cuvete în lus, aceasta înseamnă:

CARL ZEISS JENA



— creşterea la 4 domenii de măsurare
— mai bună adaptabilitate la probe
— precizie de măsurare mai înaltă
— raţionalizarea prin comandă şi reglare automată în procesele de producţie din întreprinderile chimice şi farmaceutice cît şi în industria textilă şi alimentară.

VEB Carl Zeiss JENA

Deutsche Demokratische Republik

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution

ABONAȚI-VĂ

PENTRU ANUL

1974

LA

REVISTA DE CHIMIE

LEI 200 (apariție lunară)

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, București, Calea Plevnei nr. 139, Sectorul VII, telefon 49.22.60 în contul de virament nr. 640.301.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România, Filiala Sectorului I. Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenți etc. lei 30.

chimimport

CHIMIMPORT
BUCAREST
ROUMANIE

exporte une gamme etendue de produits chimiques de base et intermediaires

CITONS EN PARTICULIER

SUBSTANCES INORGANIQUES

- CARBURE DE CALCIUM
- BICARBONATE DE SOUDE
- CHLORURE DE CALCIUM
- CHLORURE DE CHAUX
- GEL DE SILICE
- BICHROMATE DE SOUDE
- CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
- SULFATE D'ALUMINIUM
- OXYDE DE MAGNESIUM
- CARBONATE DE MAGNESIUM
- CHLORE LIQUÉFIÉ

SOLVANTS ET INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES

- ISOBUTANOL
- OCTANOL (2-ETHYLE-HEXANOL)
- ACETONE
- PERCHLORÉTHYLÉNE
- TÉTRACHLORURE DE CARBONE
- TRICHLORETHYLÈNE
- CHLORURE DE METHYLÈNE
- PHÉNOL
- ANHYDRIDE PHTALIQUE
- ANHYDRIDE MALÉIQUE

CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Caoutchouc Butadiène-Styrène
Types: 1500, 1502, 1712

MATIÈRES PLASTIQUES

CHLORURE DE POLYVINYLE
(Diverse types de suspension et d'émulsion)

POLYETHYLÈNE DE HAUTE PRESSION

POLYSTYRÈNE (types d'usage général et antichoc)

ACIDES ORGANIQUES

- ACIDE FORMIQUES
- ACIDE OXALIQUE

ALKYLAMINES

- MONOMÉTHYLAMINE
- DIMÉTHYLAMINE
- TRIMÉTHYLAMINE
- MONOÉTHYLAMINE
- DIÉTHYLAMINE
- TRIÉTHYLAMINE
- ISOPROPYLAMINE-HS)

NOIR DE CARBONE

Types:

- CARBOMET S (MPC)
- CARBODIS 50 (FEF)
- FURNAL R 300 (SRF-1)
- REBONEX-1 (ISAF)
- REBONEX-IH (ISAF-HS)
- REBONEX-H (HAF)
- REBONEX-HS (HAF-HS)

Nous vous prions de nous adresser des demandes aussi pour d'autres produits chimiques

CHIMIMPORT
BUCAREST ROUMANIE

10 Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone: 16.06.36
Telex: 011—184 et 011—185
Télégrammes:
CHIMIMPORT BUCAREST

PRODUCE:

PRODUSE CLOROSODICE

- Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
- Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%.
- Sodă calcinată
- Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
- Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
- Silicat de sodiu soluție

POLICLORURA DE VINIL OLTVIL °

Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D

S 64—D

S 67—D

S 70—D

S 72—D

ALCOOLI — oxo

Octanol (2-etilhexanol)

n-Butanol

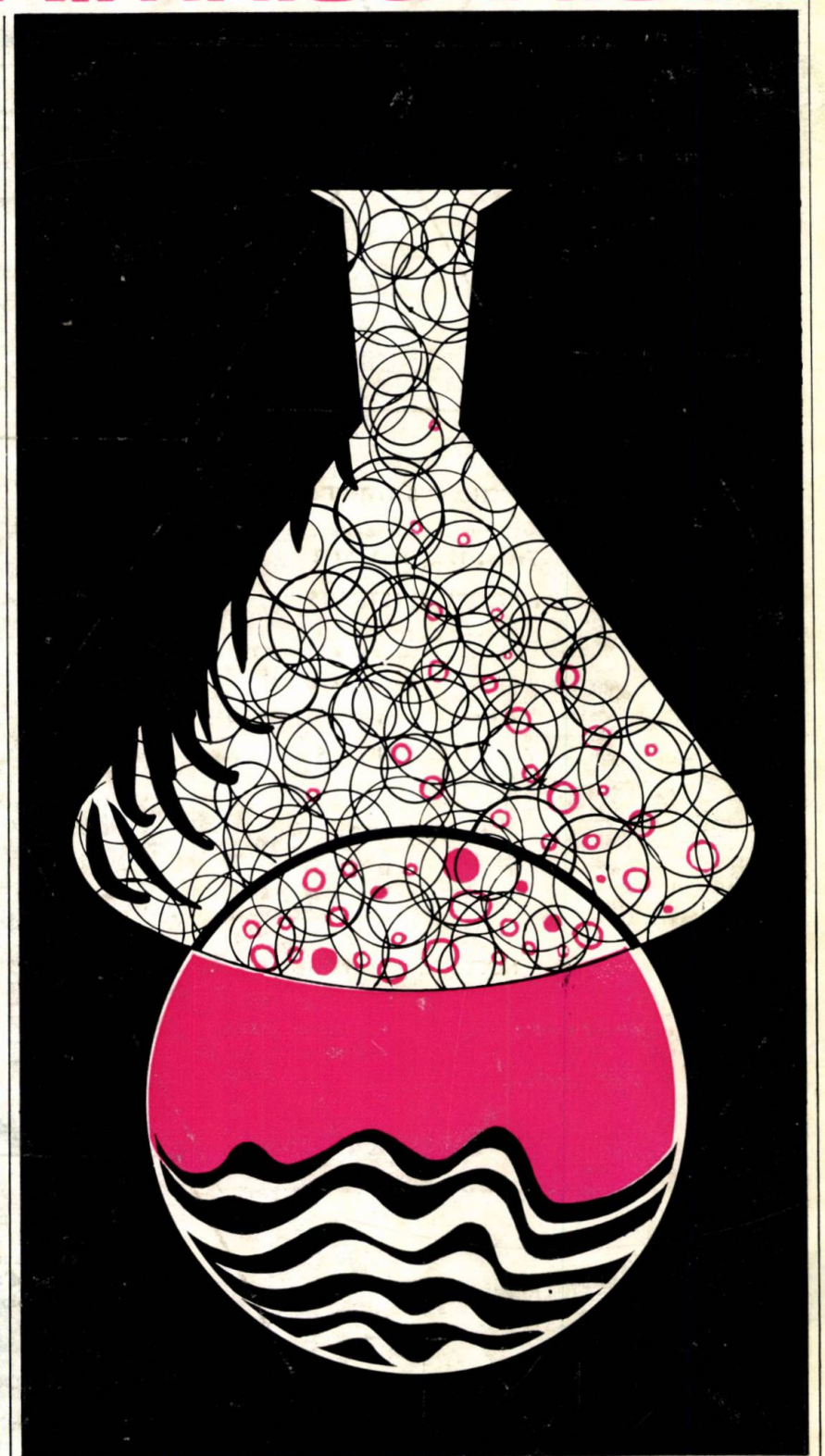
izo-Butanol

PRODUCĂTOR:

Centrala Industrială
de Produse Anorganice-
Rîmnicu Vîlcea
Rm. Vîlcea—Jud. Vîlcea
Tel.: 16.100 ✦ Telex: 018416

Centrala Industrială De Produse Anorganice

Rîmnicu Vîlcea



EXPORTATOR:

CHIMIMPORT — BUCUREȘTI, Bd. Republicii nr. 10
Tel. 16.06.36 ✦ Telex: 184—185